

**Untersuchungen zur flammenpyrolytischen Abscheidung
silikatischer Schichten mit definierter Porosität und
Funktionalisierung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

vorgelegt der
Fakultät für Maschinenbau der
Technischen Universität Ilmenau

von Herrn

M. Eng. Björn Sten Mark Kretzschmar

geboren am 08.10.1990 in Rodewisch

Tag der Einreichung: 05.11.2019

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.06.2020

Gutachter

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein, Technische Universität Ilmenau
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Andreas Bund, Technische Universität Ilmenau
3. PD Dr. Antje Kriltz, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Autorenreferat

In dieser Arbeit wurde die Erzeugung von definiert porösen Siliciumoxidschichten unter Anwendung der Flammenpyrolyse sowie eine Funktionalisierung der porösen Matrix durch nachträgliches Beschichten mit Manganoxid bzw. gleichzeitige Abscheidung mit Gold untersucht. Um die Porosität und die funktionale Wirkung abschätzen zu können, wurden spektroskopische und mikroskopische Analysen durchgeführt. Untersuchungen der Morphologie zeigten eindeutig nicht kristalline offenporige Strukturen auf. Auf Grund der geringen Schichtdicken stellte die Bestimmung der Porosität eine besondere Herausforderung dar. Mit Hilfe der Gravimetrie, SE und RBS wurden für die Porosität der applizierten Schichten Werte ermittelt, die für den Großteil der Proben gut übereinstimmten. Die Schichtdicken lagen in einem Bereich von 18 – 165 nm und die ermittelten Porositätswerte umfassten einen Bereich von 21 – 93 %. Es wurden die bei den einzelnen Messmethoden auftretenden Unsicherheiten bei der Bestimmung der Porosität diskutiert. Die größte Messungenauigkeit lieferte adsorbiertes Wasser. Mit Hilfe von TEM und ellipsometrischer Porosimetrie konnten Makro- und Mikroporen ausgeschlossen werden. Mesoporen waren in geringer Anzahl mit Porenradien von 4 - 5, 7,5 und 10 -15 nm nachweisbar. Die statistische Versuchsplanung zeigte, dass die Haupteinflussparameter auf die Schichtporosität der Brenner-Substrat-Abstand und die Durchlaufanzahl sind. RMD- und MD-Simulationen lieferten einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis von der Bildung chemischer Bindungen und der Netzwerkentstehung sowie dem Schichtwachstumsprozess. Die nachträglich abgeschiedenen Manganoxide wiesen in Abhängigkeit von den Prozessparametern (Brenner-Substrat-Abstand und Anteil an Sauerstoff in der Flamme; auf Silizium-Wafer) unterschiedliche Mangan/Sauerstoffverhältnisse auf. Insbesondere bei geringen Durchlaufanzahlen, geringem Brenner-Substrat-Abstand und wenig Sauerstoff in der Flamme konnten große Mn/O-Verhältnisse appliziert werden. Ein Einsatz der Manganoxidschichten als antibakterielle Schicht (Silicium-Wafer), als Elektrodenmaterial (ITO-Glas) und für transmissionserhöhende Schichten (Floatglas) wurde untersucht. Auf Grund von zu wenig haftfestem Material konnte ein Einsatz als antibakterielle Beschichtung und als Elektrodenmaterial ausgeschlossen werden. Eine Kombination aus SiO_{2-x} - und MnO_x -Schicht zeigte eine Erhöhung der Transmission über einen großen Wellenlängenbereich (VIS). Die gleichzeitig abgeschiedenen Dünnschichten zur Erzeugung von Gold-dotierten Siliciumoxidschichten besaßen eine zur Literatur vergleichbare katalytische Wirkung (beim Abbau von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol).

Abstract

In this work, the generation of defined porous silicon oxide layers as well as a functionalization of the porous matrix by subsequent coating with manganese oxide or simultaneous deposition with gold using flame pyrolysis were investigated. In order to be able to estimate the porosity and the functional effect, spectroscopic and microscopic analyses were carried out. Morphology studies clearly showed non crystalline open-pore structures. Due to the low layer thicknesses, the determination of porosity was a particular challenge. With the help of gravimetry, SE and RBS, the porosity of the applied layers could be determined, which was in good approximation for the majority of the samples. The layer thicknesses were in a range of 18 – 165 nm and the determined porosity values comprised a range of 21 – 93 %. The uncertainties in the determination of the porosity occurring in the individual measurement methods were discussed. Adsorbed water provides the highest measurement inaccuracy. With the help of TEM and ellipsometric porosimetry, macropores and micropores could be excluded. Mesopores were detectable in a small number with pore radii of 4 -5, 7.5 and 10 – 15 nm. The Design of Experiments showed that the main parameters influencing the layer porosity are the burner-to-substrate distance and the number of burner passes. RMD- and MD-simulations have contributed significantly to understanding the formation of chemical bonds and network formation, as well as the layer growth process. The subsequently deposited manganese oxides had different manganese/oxygen ratios depending on the process parameters (burner-to-substrate distance and proportion of oxygen in the flame on silicon wafer). With a low number of burner passes, a low burner-to-substrate distance and a low oxygen content in the flame especially, large Mn/O ratios could be applied. An application as antibacterial layer (silicon wafer), as electrode material (ITO glass) and for transmission increasing layers (float glass) was investigated. Due to insufficiently adherent material, the use as antibacterial coating and as electrode material could be ruled out. One combination of SiO_{2-x} and MnO_x layer showed an increase in transmission over a wide wavelength range (VIS). The simultaneously deposited layers for the production of gold-doped silicon oxide layers had a comparable catalytic activity (in the degradation of 4-nitrophenol to 4-aminophenol).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die wesentlich zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Frau Prof. Dr. Edda Rädlein für ihre Bereitschaft zur Betreuung dieser Arbeit. Ihr stetes Interesse an den erzielten Ergebnissen, dem Fortschreiten der Untersuchungen sowie ihre wertvollen Hinweise in zahlreichen Diskussionen haben entscheidend bei der Entstehung dieser Arbeit beigetragen.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Andreas Bund und Frau Dr. Antje Kriltz für ihre Bereitschaft zur Erstellung der Gutachten.

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit bei der INNOVENT e.V. Technologieentwicklung Jena. Für die Möglichkeit zur Erstellung der Arbeit möchte ich mich daher ganz herzlich bei den Geschäftsführenden Direktoren Herrn Dr. Bernd Grünler und Dr. Arnd Schimanski bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Andreas Heft, der in zahlreichen Diskussionen hilfreiche Anmerkungen und Denkanstöße gab. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich bei der „Doktorandenrunde“, in der die Kollegen weitere wertvolle Hinweise und Kritiken gaben.

Ich danke Thomas, Ronny, Uwe und den Kollegen für das stets herzliche und motivierende Arbeitsklima. Weiterhin danke ich Uwe für die teilweise durchgeführten Beschichtungsversuche, Martina Götjes für die Untersuchung der Schichtdicke mittels Profilometrie und die UV-VIS-Untersuchungen, Karolina Barnikol für die Gravimetrie-Untersuchungen. Ich danke Dr. Annett Rechtenbach und Dr. Steffen Teichert für die Nutzung des Diffraktometers. Bei Thomas bedanke ich mich für die Zusammenarbeit am XPS und bei Ronny für die AFM-Untersuchungen. Großer Dank gilt Dr. Martina Schweder für die SEM-Untersuchungen, Andrea Preuß für die UV-VIS-Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Goldschichten, Dr. Peer Löbmann für die Untersuchungen mittels Porosimetrischer Ellipsometrie, Sascha Nowak für die Kr-BET-Untersuchungen, Carmen Voigt für die FIB-Präparationen und STEM-Untersuchungen, Dr. Martin Seyring für die TEM-Untersuchungen, Dorit Kloß für die CV-Messungen, Monika Döpel für die CFU-Untersuchungen, Dr. Detlef Stock für die rMD- und MD-Simulationen sowie den Koautoren der aufgeführten eigenen Veröffentlichungen.

Ich bedanke mich bei meiner ganzen Familie für die stete Hilfsbereitschaft, für die seelische und finanzielle Unterstützung.

Vanessa, Julian und Emilian, ich danke euch, dass ihr diesen Weg mit mir gegangen seid.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VIII
Kurzzeichenverzeichnis	IX
Symbolverzeichnis.....	XIII
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen	4
2.1 Dünnschichtherstellung mittels Flammenpyrolyse	4
2.2 Charakterisierungen der verwendeten Stoffe.....	10
2.2.1 Siliciumoxid als Matrixmaterial	10
2.2.2 Mangan – Das Element mit den vielen Oxidationsstufen	15
2.2.3 Gold – Das glänzende Edelmetall.....	18
2.3 Poröse Medien.....	19
2.3.1 Definition Porosität, Porentyp und -größe.....	19
2.3.2 Analyse poröser Materialien.....	24
2.4 Grundlagen der statistischen Versuchsplanung.....	33
3 Experimentelles	36
3.1 Schichtabscheidung mittels Flammenpyrolyse.....	36
3.1.1 Die Beschichtungsanlage.....	36
3.1.2 Substrate und deren Präparation	37
3.1.3 Erzeugung poröser Siliciumoxidschichten	37
3.1.4 Funktionalisierung mit Manganoxid.....	38
3.1.5 Funktionalisierung mit Gold.....	38
3.2 Untersuchungsmethoden	39
3.2.1 Schichtdickenbestimmung.....	39
3.2.2 Gravimetrie	40

3.2.3 Spektroskopische Verfahren	40
3.2.4 Gasadsorption.....	43
3.2.5 Mikroskopische Verfahren	43
3.2.6 Röntgenbeugung unter streifendem Einfall.....	44
3.2.7 Weitere Untersuchungsmethoden	44
3.2.8 Untersuchungsbedingungen	45
3.2.9 Reaktive Molekulardynamische und Molekulardynamische Simulation.....	46
4 Dünnschichtabscheidung von porösem Siliciumdioxid	47
4.1 Untersuchungen der Schichtdicke, Morphologie und chemischen Zusammensetzung	47
4.2 Untersuchungen zur Schichtporosität	53
4.3 Einsatz der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie zur Porositätsbestimmung	59
4.4 Auswertung der statistischen Versuchsplanung zur Einstellung der Porosität.....	64
4.5 Porenanalyse.....	68
4.5.1 Betrachtung der Makroporen	68
4.5.2 Untersuchung der Mesoporen	71
4.5.3 Analyse der Mikroporen.....	72
4.5.4 Simulationen zur Porenentstehung.....	75
5 Funktionalisierung der porösen Siliciumdioxidmatrix	80
5.1 Manganoxide als Beispiel für eine nachträgliche Funktionalisierung.....	80
5.1.1 Abscheidung und Analyse reiner Manganoxidschichten	80
5.1.2 Funktionalisierung des porösen Siliciumdioxidnetzwerkes	94
5.2 Gold-dotierte Siliciumdioxidschichten als Beispiel für eine gleichzeitige Abscheidung	105
6 Zusammenfassung und Ausblick	110

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer CCVD-Beschichtungsanlage mit den anlagentechnischen Komponenten.....	4
Abbildung 2: Ablauf der Partikelbildung in einer Flamme nach [7]	5
Abbildung 3: Reduzierende und oxidierende Zone in einer laminaren Flamme	8
Abbildung 4: Einfluss einer SiO_{2-x} -Beschichtung auf die Lichttransmission.....	13
Abbildung 5: Darstellung der offenen Porosität a) schematisch und c) am Bsp. einer SEM-Querschnittsaufnahme von MgF_2 auf TiO_2 auf Borosilicatglas [79] sowie der geschlossenen Porosität b) schematisch und d) am Bsp. einer SEM-Querschnittsaufnahme einer porösen Titanbeschichtung für Implantate [80].....	20
Abbildung 6: Geologische Klassifizierung von 15 Porositätstypen nach Choquette und Pray [78].....	21
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Querschnittsaufnahme eines Festkörpers nach IUPAC [82].....	22
Abbildung 8: Porentypen nach Washburn [77].....	22
Abbildung 9: RBS a) Prinzipdarstellung zur Entstehung der b) Energiespektren der an SiO_{2-x} rückgestreuten $^4\text{He}^+$ -Ionen modifiziert nach Heft [92]	27
Abbildung 10: Einfluss der Faktorstufe auf die Erfassung von Unterschieden der Zielgröße mit a) zu kleinem, b) optimalem und c) zu großem Faktorstufenabstand.....	34
Abbildung 11: 2^3 Versuchsplan mit den Faktoren F, G, H und graphischer Faktorraum, an dem die Eckpunkte die Versuche y_i darstellen	35
Abbildung 12: Typische AFM-Abbildungen einer rauen (Probe E) und einer glatten (Probe B) Oberfläche in 2D- (a, d), 3D-Darstellung (b, e) und Linienprofil (c, f).....	49
Abbildung 13: STEM-Querschnittsaufnahme von mittels CCVD applizierter Siliciumoxidschicht der Probe A auf einen Siliciumsubstrat.....	50
Abbildung 14: GIXRD-Analyse des Substrates (schwarz), von Probe A (blau), Probe E (rot) und die ICDD für Quarz (grün).....	51
Abbildung 15: XPS-Tiefenprofil der Siliciumoxidschicht von Probe A abgeschieden auf Siliciumsubstrat.....	52
Abbildung 16: SE-Untersuchung der Siliciumoxidschicht von Probe A; Delta gepunktete Linien, Psi kompakte Linien und Simulation rote Linien für drei verschiedene Einfallswinkel	53

Abbildung 17: Rückstreuenspektren von verschiedenen SiO_{2-x} -Schichten mit verschiedener Porosität; a) Probe A und b) Probe E	54
Abbildung 18: Kr-BET Analyse einer Siliciumoxidschicht auf Si-Substrat (Probe A) zur Berechnung der Gesamtfläche S_{BET}	56
Abbildung 19: Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte an einer Siliciumoxidschicht auf Si-Wafer (Probe 10) appliziert <i>via</i> CCVD.....	58
Abbildung 20: Schematische Darstellung verschiedener FTIR-Signale mit zunehmender Porosität.....	61
Abbildung 21: FTIR-Absorptionsspektrum einer Siliciumoxidschicht von Probe A abgeschieden mittels CCVD und entsprechender Peakfit. Die schwarze Linie zeigt die gemessenen Daten, die blauen Linien die individuell gefitteten Peaks und die rote Linie den resultierenden Fit.	62
Abbildung 22: Korrelation zwischen Porosität $P [\%]$ und der Signalstärke pro Einheitsvolumen $\kappa [\text{cm}^{-1}/\text{nm}^3]$ für Siliciumoxid Dünnschichten (schwarz) mit den Konfidenz- (orange) und Vorhersagegrenzen (grün).....	63
Abbildung 23: Halb-Normal-Diagramm der untersuchten Faktoren (A Systemdruck des ATM 220, B Brenner-Substrat-Abstand, C Verfahrensgeschwindigkeit und D Durchlaufanzahl) und deren Wechselwirkungen	65
Abbildung 24: a) Pareto-Diagramm der untersuchten Faktoren und deren Wechselwirkungen b) auf signifikante Effekte reduziertes Pareto-Diagramm.....	66
Abbildung 25: Einfluss der Haupteffekte d_{BS} und n_{BP} auf die Porosität	66
Abbildung 26: Diagramm der geschätzten Wirkungsfläche: Porosität in Abhängigkeit vom Brenner-Substrat-Abstand und der Durchlaufanzahl bei konstantem Systemdruck von 3 bar und konstanter Verfahrensgeschwindigkeit von 125 mm s^{-1} . Die weiteren eingezeichneten Punkte demonstrieren reale Daten für die anderen festen Einstellungen von Systemdruck und Verfahrensgeschwindigkeit im Minimum bzw. Maximum.	67
Abbildung 27: Typische SEM- und STEM-Abbildungen poröser Siliciumoxidschichten: Bruchkanten a) und d), Oberflächentopographien b) und e) sowie FIB-Lamellen-Querschnitte c) und f) der Probe A und der Probe E auf Si-Wafer	70
Abbildung 28: a) adsorbiertes Volumen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und b) Porengrößenverteilung nach dem Kelvin-Model für die Probe 10 (zuverlässig ab 2 nm)	72
Abbildung 29: Bestimmung der Mikroporengröße mit Hilfe der Dubinin-Radushkevich-Gleichung am Beispiel von Probe 10	73

Abbildung 30: Hochaufgelöste TEM-Abbildungen einer Siliciumoxidschicht am Beispiel von Probe A zur Analyse von Mikroporen	74
Abbildung 31: Hochaufgelöste TEM-Abbildungen einer Siliciumoxidschicht am Beispiel von Probe E zur Analyse von Mikroporen.....	75
Abbildung 32: Reaktive Molekuldynamische-Simulation zur Bildung von chemischen Bindungen und Netzwerk in der Flamme bei 1773 °C; a) Ausgangszustand $t = 0$ ns, b) $t = 0,375$ ns, c) $t = 3$ ns und d) $t = 12$ ns	76
Abbildung 33: Zunahme des Anteils an brückenbildenden Sauerstoffatomen f_{BO}	77
Abbildung 34: Molekuldynamische-Simulation zu a) Siliciumoxid-Cluster, b) in der Flamme entstehende Agglomerate und c) Schichtwachstum einer porösen Siliciumoxidschicht.....	78
Abbildung 35: SEM- und AFM-Aufnahmen der Manganoxiddünnschichten der Parameterkombinationen wO5-20-RT a) und c) und vO25-20-RT b) und d) auf Si-Wafer....	82
Abbildung 36: GIXRD-Untersuchungen der Proben wO5-20-RT (schwarz) und vO25-20-RT (rot) jeweils auf Si-Wafer sowie die gefundenen Referenzen PDF 81-2261 MnO_2 Pyrolusit(grün) und PDF 75-1090 MnO Manganosit (blau).....	83
Abbildung 37: a) TEM-Aufnahme der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer und entsprechende Linien-EDX b) gelb und c) grün zur Bestimmung der Schichtelemente	84
Abbildung 38: a) vergrößerte TEM-Aufnahme, b) hochaufgelöste TEM-Aufnahme, c) Beugungsbild und d) resultierendes Diffraktogramm der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer mit den PDF für MnO (rot), Mn_2O_3 (blau) und MnO_2 (grün)	85
Abbildung 39: Mittels XPS bestimmtes hochaufgelöstes C 1s-Detailspektrum der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer und Fit der Kohlenstoffspezies C-C, C-H (rosa), C-OH, C-O-C (blau) und O-C=O (grün).....	87
Abbildung 40: Mittels XPS bestimmtes hochaufgelöstes Si 2p-Detailspektrum der Probe wO5-20-RT und Fit der Siliciumspezies metallisches Silicium (rosa und blau) und Siliciumdioxid (grün).....	88
Abbildung 41: Mittels XPS bestimmtes hochaufgelöstes Mn 2p-Detailspektrum der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer und Fit der Bindungszustände MnO (rosa), Mn_2O_3 (blau) und MnO_2 (grün).....	90
Abbildung 42: Mittels XPS bestimmtes hochaufgelöstes Mn 3s-Detailspektrum der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer und Fit der Bindungszustände MnO (rosa), Mn_2O_3 (blau) und MnO_2 (grün).....	91

Abbildung 43: AFM-Aufnahmen der Proben a) P40, b) P40-wO5-20-RT, c) P40-vO25-20-RT (links) und d) P75, e) P75-wO5-20-RT, f) P75-vO25-20-RT (rechts) auf Si-Wafer	95
Abbildung 44: SEM-Aufnahmen der Proben a) P40, b) P40-wO5-20-RT, c) P40-vO25-20-RT (links) und d) P75, e) P75-wO5-20-RT, f) P75-vO25-20-RT (rechts) auf Si-Wafer	96
Abbildung 45: XPS-Tiefenprofile der Proben a) P40-wO5-20-RT und c) P75-wO5-20-RT auf Si-Wafer sowie deren vergrößerter Bereich zur Untersuchung der Eindringtiefe der Manganoxidschicht.....	97
Abbildung 46: KbE Plattenzählverfahren zur Bestimmung der antibakteriellen Wirkung für verschiedene Manganoxid- und Manganoxid-Siliciumoxid-Kombinationsschichten	99
Abbildung 47: Cyclovoltammetrie-Untersuchungen der Manganoxid- und Kombinationsschichten auf ITO-Glas mit der Parameterkombination für wO5-20-RT; schwarz Zyklus 2, rot Zyklus 5	101
Abbildung 48: Cyclovoltammetrie-Untersuchungen der Manganoxid- und Kombinationsschichten auf ITO-Glas mit der Parameterkombination für vO25-20-RT; schwarz Zyklus 2, rot Zyklus 5	102
Abbildung 49: UV-VIS-Spektren der Manganoxidschichten (grün) und der Kombinationsschichten (P40 rot und P75 blau) auf Floatglas sowie der Referenz (schwarz), die wO5-20-RT-Proben sind als kompakte und die vO25-20-RT Proben als gestrichelte Linie dargestellt.	104
Abbildung 50: SEM-Oberflächenaufnahmen von 2, 3, 5 und 6 sowie Bruchkanten von 5 und 6 auf Si-Wafer aus Referenz [112]	106
Abbildung 51: XPS-Tiefenprofile der SiO _{2-x} :Au-Schichten 5 (a) und b)) und 6 (c) und d)) auf Floatglas [112].....	107
Abbildung 52: XPS-Detailspektrum von Au 4f _{7/2} der Schicht 6 auf Si-Wafer; metallisches Gold (rot) Au ₂ O ₃ (blau) und resultierender Gesamtfit (grün) [112].....	108
Abbildung 53: UV-VIS-Spektren der katalytischen Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol in Anwesenheit der Schichten a) 2, b) 5, c) 3 und d) 6 auf Floatglas [112]	109

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die einstellbaren Prozessparameter der Flammenpyrolyse und die zugehörigen technischen Grenzen [4,6]	6
Tabelle 2: Dichte von Modifikationen des SiO_2 (zusammengefasst durch Kolb [30])	11
Tabelle 3: Übersicht der verschiedenen Manganoxide und deren Einsatzgebiete (Beispiele)	18
Tabelle 4: Klassifizierung der Porentypen nach Zdravkov [81]	23
Tabelle 5: Beschichtungsparameter zur Herstellung der porösen Siliciumoxidschichten mit konstanten und variierten Parametern des 2 ⁴ Versuchsplanes mit Zentrumspunkt	37
Tabelle 6: Beschichtungsparameter zur Herstellung von Manganoxidfilmen unterschiedlicher Oxidationsstufen	38
Tabelle 7: Beschichtungsparameter zur Herstellung von Goldschichten und Gold-dotierten Siliciumoxidschichten	39
Tabelle 8: Darstellung ausgewählter erzeugter SiO_{2-x} -Schichtdicken in Abhängigkeit von den Versuchsparametern und deren mittels Profilometrie und SE bestimmten Schichtdicke	47
Tabelle 9: Vergleich der mittels Gravimetrie, SE und RBS bestimmten Porosität von <i>via</i> CCVD-Verfahren abgeschiedener SiO_{2-x} -Schichten	55
Tabelle 10: Schwingungsbanden von Siliciumoxid	60
Tabelle 11: Mittels XPS bestimmte Elementzusammensetzung der Probe wO5-20-RT	86
Tabelle 12: Gedankenexperiment zum Mangan-zu-Sauerstoff-Verhältnis mit drei Beispielen für mögliche Anteile der Manganoxide	89
Tabelle 13: Mn/O-Verhältnisse und prozentuale Anteile der Manganoxide für die Proben abgeschieden mittels variiertem Anteil an Sauerstoff in der Flamme, Brenner-Substrat-Abstand und Brennerdurchläufen	93
Tabelle 14: Schichtzusammensetzung bestimmt mittels XPS der reinen Goldschichten 2 und 3 sowie der Gold-dotierten SiO_{2-x} -Schichten (5 und 6) auf Si-Wafer [112]	106

Kurzzeichenverzeichnis

Abkürzungen	Bedeutung
AES	engl. auger electron spectroscopy; Augerelektronenspektroskopie
AFM	engl. atomic force microscopy; Rasterkraft-Mikroskopie
Al ₂ O ₃	Aluminium(III)-oxid
ANOVA	engl. analysis of variance; Varianzanalyse
ARXPS	engl. angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy; winkelaufgelöste Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
at%	Atomprozent
BET-Methode	Brunauer-Emmett-Teller-Methode
BO	brückenbildende Sauerstoffatome
Bsp.	Beispiel
bspw.	beispielsweise
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
C ₂ •	Kohlenstoffradikale
CH ₂	Methylen
C ₂ H ₄	Ethen
C ₂ H ₅ •	Ethylradikale
C ₃ H ₇ •	Propylradikal
C ₃ H ₈	Propan
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CCVD	engl. combustion chemical vapour deposition; Flammenpyrolyse
CeO ₂	Cer(IV)-oxid
CH•	Methinradikale
CH ₂	Ethen
CH ₃ •	Methylradikale
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
Co ₃ O ₄	Cobalt(II, III)-oxid
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	engl. chemical vapour deposition; chem. Gasphasenabscheidung

d. h.	das heißt
DoE	engl. Design of Experiments; statistische Versuchsplanung
<i>E. coli</i>	Escherichia coli
et al.	et alii, et aliae, et alia
FIB	engl. Focussed ion beam; fokussierter Ionenstrahl
FTO	Fluor-dotiertes Zinn(IV)-oxid
FWHM	engl. full width at half maximum; Halbwertsbreite
GISAXS	engl. grazing incidence small angle x-ray scattering; Kleinwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall
GIXRD	engl. grazing incidence x-ray diffraction; Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall
H•	Wasserstoffradikale
H ⁺	Wasserstoffionen
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
He ⁺	Heliumionen
HF	Flusssäure
HIPIMS	engl. high power impulse magnetron sputtering; Hochenergie-Impuls-Magnetron Sputtern
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
ITO	Indium-Zinn(II)-oxid
LSAW	engl. laser-generated surface acoustic wave; lasergenerierte Oberflächenakustikwellen-Technik
LTCVD	engl. low temperature chemical vapour deposition; Niedertemperatur Gasphasenabscheidung
MD	Molekulardynamische Simulationen
MeCpPtMe ₃	Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin
MgAl ₂ O ₄	Magnesium-Aluminat
MKQ	Methode der kleinsten Quadrate
Mn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat
Mn(tmhd) ₃	Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)mangan
Mn ₂ (CO) ₁₀	Mangancarbonyl
Mn ₂ O ₃	Mangan(III)-oxid

Mn_3O_4	Mangan(II, III)-oxid
$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat
MnO	Mangan(II)-oxid
MnO_2	Mangan(IV)-oxid
N_2 -BET	Stickstoff-BET
Na_2CO_3	Natriumcarbonat
Na_2O	Natrium(I)-oxid
Na_2SO_4	Natriumsulfat
NaBH_4	Natriumborhydrid
NaCl	Natriumchlorid
NaHCO_3	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
NBO	nichtbrückenbildende Sauerstoffatome
NH_4ClO_4	Ammoniumperchlorat
NiAl_2O_4	Nickel-Aluminat
O^\bullet	Sauerstoffradikale
O_2	Sauerstoff
-OH	Hydroxylgruppe
OH^\bullet	Hydroxylradikale
PEALD	engl. plasma-enhanced atomic layer deposition; plasmaverstärkte Atomlagenabscheidung
PECVD	engl. plasma-enhanced chemical vapour deposition; plasmaverstärkte chemische Gasphasenabscheidung
PET	Polyethylenterephthalat
RBS	engl. rutherford backscattering spectrometry; Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie
rMD	reaktive Molekulardynamische Simulationen
RT	Raumtemperatur
SAED	engl. selected area electron diffraction
SE	spektrale Ellipsometrie
SEM	engl. scanning electron microscopy; Rasterelektronenmikroskopie
Si	Silicium
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	Chlortrimethylsilan

SiH ₄	Monosilan
SILAR	engl. successive ionic layer adsorption and reaction
SIMS	engl. secondary ion mass spectroscopy; Sekundärionen-Massenspektroskopie
SiO ₂	stöchiometrisches Siliciumdioxid
SiO _{2-x}	unterstöchiometrisches Siliciumoxid
STEM	engl. scanning transmission electron microscopy; Rastertransmissionselektronenmikroskopie
STP	engl. standard pressure; Normaldruck
TEM	engl. transmission electron microscopy; Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TiO ₂	Titan(IV)-oxid
TMCS	Trimethylchlorsilan
u. a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
vO	großer Anteil an Sauerstoff in der Flamme
wO	geringer Anteil an Sauerstoff in der Flamme
XPS	engl. x-ray photoelectron spectroscopy; Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRR	engl. x-ray reflectometry; Röntgenreflektometrie
z. B.	zum Beispiel

Symbolverzeichnis

Symbole	Einheit	Bedeutung
A, B, C, D, E		Probenbezeichnung
A_{BET}	$\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$	spezifische Oberfläche
A_{Brenner}	mm^2	Austrittsfläche des Brenners
$A_{\text{C1}}, A_{\text{C2}}, A_{\text{C3}}, A_{\text{C4}}, A_{\text{C5}}$	%	prozentuale Flächenanteile der Kohlenstoffspezies
a_{m}	nm^2	Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls
a_{mKr}	$0,205 \text{ nm}^2$	Platzbedarf eines Kryptonmoleküls
A_{Peak}	cm^{-1}	Summe der Fläche unter den Silicium Schwingungsbanden
A_{Schicht}	cm^2	beschichtete Fläche
$A_{\text{Sh}}, A_{\text{TO}}, A_{\text{Si-OH}}, A_{\text{Si-O-Si}}$	cm^{-1}	Fläche unter den Silicium Schwingungsbanden
A_{Spot}	nm^2	Größe des FTIR Messflecks
A_{Substrat}	cm^2	Fläche des Substrates
C	-	BET Konstante
$C_{(\text{O an C})}$	at%	Konzentration des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs
$C_{(\text{O an Mn})}$	at%	Konzentration des an Mangan gebundenen Sauerstoffs
$C_{(\text{O an Si})}$	at%	Konzentration des an Silicium gebundenen Sauerstoffs
$C_{(\text{O aus Mn 2p})}$	at%	Konzentration des an Mangan gebundenen Sauerstoffs berechnet aus dem Mn 2p XPS Detailspektrum
C_{C}	at%	Konzentration von Kohlenstoff
C_{Mn}	at%	Konzentration von Mangan
C_{O}	at%	Konzentration von Sauerstoff
d	nm	Porendurchmesser
d_0	nm	Dicke des Monolayers

d_{BS}	mm	Brenner-Substrat-Abstand
$(dE/ds)_{in}$	keV, MeV	spezifischer Energieverlust der unter dem Winkel Θ_1 bzgl. der Probennormalen eingeschossenen Ionen
$(dE/ds)_{out}$	keV, MeV	spezifischer Energieverlust der unter dem Winkel Θ_2 bzgl. der Probennormalen austretenden Ionen
$(d\sigma/d\Omega)$	m ²	differentieller Rutherford-Streuquerschnitt
Δ	°	Phasendifferenz
$\Delta\Omega$	sr	Raumwinkel
d_P	nm	Durchmesser einer schlitzförmigen Pore
d_{RBS}	nm	mittels RBS bestimmte Schichtdicke
$d_{Schicht}$	nm	Schichtdicke
dY_i	-	Ausbeute von an Atomen der Komponente i aus einem Tiefenbereich dd_{RBS} zurückgestreuten Ionen
E_0	keV, MeV	Energie des für die RBS benötigten monoenergetischen Strahls
E_B	keV, MeV	Energieverlust nach dem Stoß der ankommenden Ionen mit den Atomen der Probe
E_i	-	Effekt; Auswirkung eines Faktors
f	-	Faktor zur Beschreibung der Porenform
F, G, H, FG, FH, GH, FGH	-	Beispielfaktoren der statistischen Versuchsplanung
f_{BO}	-	Anteil brückenbildender Sauerstoffatome
γ	mmol g ⁻¹	Adsorptionsmolalität
γ_m	g ⁻¹	Monoschichtkapazität
j	-	Reduzierungsfaktor bei der statistischen Versuchsplanung
k	-	kinematischer Faktor
K	-	Koeffizient

κ	$\text{cm}^{-1} \text{ nm}^{-3}$	Signalstärke pro Einheitsvolumen
l_{Bb}	mm	Breite des Brenners
l_{Bt}	mm	Tiefe des Brenners
m_1	g	Projektilmasse
m_2	g	Masse der Probenatome
m_{ads}	g	Masse des Adsorbens
m_{Kr}	g	Masse des adsorbierten Kryptons
M_{Kr}	$83,8 \text{ g mol}^{-1}$	molare Masse des Kryptons
m_{Mono}	g	Masse der Monoschicht
m_{Schicht}	g	Masse der Schicht
$m_{\text{Sub+Schicht}}$	mg	Masse der Schicht und des Substrates
m_{Substrat}	mg	Masse des Substrates
n	-	Anzahl der eingeschossenen Ionen
N	mol	adsorbierte Stoffmenge
n_0	-	Brechzahl des Bulkmaterials
n_1	-	Brechzahl gemessen bei vollständig leeren Poren
n_2	-	Brechzahl gemessen bei vollständig gefüllten Poren
N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadrokonstante
n_{BP}	-	engl. number of burner passes; Brennerdurchlauf
n_F	-	Anzahl der Faktoren
N_i	cm^{-3}	atomare Dichte einer Komponente i
N_{Re}	-	Reynoldszahl
n_S	-	Anzahl der Stufen
n_{Schicht}	-	Brechzahl der Schicht
n_{Sorbktiv}	-	Brechzahl des Sorbtivs
n_V	-	Anzahl notwendiger Versuche
P	%	Porosität
p	bar	Dampfdruck
p/p_0		Relativdruck
p_a	bar	Umgebungsdruck

p_{FO}	bar	Gleichgewichtsdruck einer flachen Flüssigkeitsoberfläche
Ψ	°	Amplitudenverhältnis des elektrischen Feldvektors des reflektierten Lichtes parallel und senkrecht zur Einfallsebene
q_1	J	Adsorptionswärme in der ersten Monoschicht
q_L	J	molare Kondensationswärme
Q_{Luft}	$L \min^{-1}$	Volumenstrom von Luft
Q_{Prec}	$mL \min^{-1}$	Volumenstrom des Precursors
Q_{Propan}	$L \min^{-1}$	Volumenstrom von Propan
R	$8,314 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	universelle Gaskonstante
R_a	nm	Mittenrauwert
R_q	nm	quadratische Rauheit
ρ		komplexes Amplitudenverhältnis
ρ_0	$g \text{ cm}^{-3}$	Dichte des Bulkmaterials
ρ_P	$g \text{ cm}^{-3}$	Dichte des porösen Materials
$\rho_{Substrat}$	$g \text{ cm}^{-3}$	Dichte des Substrates
r_K	nm	Kelvinradius
r_P	nm	mittlerer Porenradius einer zylindrischen Pore
S_{BET}	cm^2	Gesamtfläche der Schicht
σ	$N \text{ m}^{-1}$	Oberflächenspannung
T	°C	Umgebungstemperatur
t	ns	Zeit
θ	°	Benetzungswinkel des Adsorptivs
Θ	°	Winkel der zurückgestreuten Ionen
Θ_1	°	Winkel der eingeschossenen Ionen in der Tiefe
Θ_2	°	Winkel der zurückgestreuten Ionen in der Tiefe
t_i	s	Interaktionszeit

t_p	nm	Dicke der an Porenwänden adsorbierten Schicht
t_r	s	Reaktionszeit
T_s	°C	Substrattemperatur
v	mm s ⁻¹	Verfahrgeschwindigkeit (Geschwindigkeit des Probenhalters)
V_{ads}	m ³	Volumen des adsorbierten Stickstoffs
V_m	m ³	Volumen des flüssigen Adsorptivs
V_p	m ³	Gesamtvolumen poröser Festkörper
y	-	Zielgröße

1 Einleitung

Die Festkörpereigenschaften können grundverschieden von den Oberflächeneigenschaften eines Gegenstandes sein. Gerade die Werkstoffoberfläche bestimmt das optische Aussehen, die Schutz- und Kratzfestigkeit gegenüber mechanischer oder chemischer Beanspruchung, die Haftung, die Alterungsbeständigkeit oder auch die funktionale Wirkung.

In den vergangenen Jahrzehnten trugen Forscher mit ihren Experimenten unter Verwendung verschiedenster Technologien dazu bei, die Oberflächen von Werkstoffen zu verändern, zu modifizieren und letztlich zu veredeln. Die Nanotechnologie, als interdisziplinäres Forschungsgebiet zwischen Physik, Chemie und Materialwissenschaften, erlaubt die Modifizierung fester Oberflächen durch Dünnschichtabscheidung [1]. Zur Oberflächenmodifizierung haben sich diverse Beschichtungsverfahren etabliert, zu denen bspw. die chemische und physikalische Gasphasenabscheidung oder die Sol-Gel-Methode gehören. Die eingesetzten Verfahren besitzen viele Vor- aber auch Nachteile. Zu den wesentlichen Nachteilen gehören z. B. die kostenintensive Anlagentechnik oder die Notwendigkeit zur Erzeugung eines Vakuums. Eines der Ziele der Abscheidetechnologien ist die großflächige Beschichtung in kurzer Zeit.

Aus diesen Gründen ist eine Beschichtung unter Atmosphärendruckbedingungen von großem Interesse. Eine Möglichkeit bietet die Plasmaentladung unter Atmosphärendruck. Dabei wird eine Vorläufersubstanz (Precursor) in einem thermischen oder nicht thermischen Plasma umgesetzt. Auf Grund des geringen Energieeintrages ist diese Beschichtungsvariante für temperaturempfindliche Substrate interessant. Allerdings ist die Beschichtung großer Flächen derzeit ein kostenintensives oder zeitintensives Problem. Eine weitere Methode ist die Flammenpyrolyse (combustion chemical vapour deposition, CCVD). Auch der CCVD-Prozess besitzt eine Reihe von Nachteilen. Die Flamme und die daraus resultierenden chemischen Prozesse bei der Umsetzung des Precursors führen zu einer Beschränkung an einsetzbaren Materialien. Bei der Abscheidung entstehen grundsätzlich oxidierte Materialien mit wenigen Ausnahmen (bspw. Edelmetalle). Unter Berücksichtigung dieser kleinen Einschränkungen sind die flammengestützten Beschichtungsverfahren durch erheblich geringere Anlagenkosten und großflächige Beschichtungen in kurzer Zeit, für z. B. Klebeverbesserung oder für optische Eigenschaften, gegenüber den Vakuumverfahren im Vorteil [2].

Die Ressourcen auf der Erde sind begrenzt und werden auf Grund steigender Nachfrage immer knapper. In Zeiten der stetigen technologischen Weiterentwicklung ist die Gewinnung

und Wiederverwendung von Ressourcen von enormer Bedeutung. Nicht immer haben andere Materialien die gleichen gewünschten Eigenschaften, wie die, die sie ersetzen sollen.

Gold, Mangan und Silicium sind Beispiele für Rohstoffe mit einer steigenden Nachfrage aus unterschiedlichen Gründen. Auch deren aktueller Marktwert schwankt in Abhängigkeit von der Weltwirtschaft [3]. Vor diesem Hintergrund ist die Wiederverwendung, aber auch die Minimierung an eingesetzten Ressourcen bei gleichzeitiger Effizienzsteigerung von vordringlichem Interesse.

In dieser Arbeit sollen prinzipielle Möglichkeiten zur Abscheidung poröser Siliciumoxidschichten mit dem CCVD-Verfahren analysiert werden. Auf früheren Arbeiten aufbauend [4,5], sollen Bedingungen zur Quantifizierung und definierten Einstellung der Porosität reiner SiO_{2-x} -Schichten genauer untersucht werden. Die Erzeugung und Entstehung der porösen Struktur sowie eine Funktionalisierung dieser mit Manganoxid oder Gold werden dargestellt. Von besonderem Interesse sind die chemische Struktur und die funktionale Wirkung sowie die Steigerung der Funktionalität der abgeschiedenen Schichten durch Integration in das poröse Siliciumoxidnetzwerk. Spektroskopische und mikroskopische Analysemethoden tragen zur Aufklärung bei.

Insbesondere durch gezielte Einstellung der Anlagenparameter können verschiedene Schichten erzeugt werden. Für die Untersuchungen werden zunächst in Kapitel 2 die wesentlichen technischen, physikalischen und chemischen Grundlagen zum CCVD-Verfahren, der verwendeten Materialien Siliciumoxid, Manganoxid und Gold und die Klassifizierung poröser Medien sowie die Grundlagen der statistischen Versuchsplanung gezeigt. Kapitel 3 umfasst die ausführliche Beschreibung der durchgeführten Versuche sowie eine Vorstellung der eingesetzten Untersuchungsverfahren. In Kapitel 4 werden die Siliciumoxidschichten charakterisiert und hinsichtlich ihrer Porosität und Porengröße sowie deren Einteilung analysiert. Von zentraler Bedeutung ist die Möglichkeit zur Messung der Porosität und Porengrößenverteilung von mittels CCVD abgeschiedener Siliciumoxidschichten sowie die Bestimmung und Charakterisierung möglicher Messunsicherheiten und die Quantifizierung dieser. Die zur Einstellung einer definierten Porosität notwendigen Anlagenparameter sollen mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung ermittelt werden. Reaktive Molekulardynamische- und Molekulardynamische-Simulationen sollen ein Verständnis für den Schichtwachstumsprozess liefern. Anhand der so gezielt eingestellten porösen Schichten sollen im Kapitel 5 funktionale Manganoxid-Siliciumoxid- und Gold-dotierte Siliciumoxid-Schichten appliziert werden. Vor diesem Hintergrund müssen die Manganoxidschichten hinsichtlich der Mechanismen bei der Abscheidung und die Entstehung von verschiedenen Oxidationsstufen des Manganoxides untersucht

werden. Nachdem ein Grundverständnis der ablaufenden Prozesse gewonnen wurde, erfolgen Untersuchungen hinsichtlich der Integration der Manganoxid- bzw. Gold-Schichten in das poröse Siliciumoxidnetzwerk. Zur Demonstration der funktionalen Wirkung werden die applizierten reinen Schichten mit den Kombinationsschichten verglichen. Die Ergebnisse werden am aktuellen wissenschaftlichen Forschungsstand diskutiert. In Kapitel 6 erfolgen ein Resümee der Ergebnisse und ein Ausblick zu weitergehenden Experimenten, möglichen Untersuchungen und anknüpfenden Forschungsschwerpunkten.

2 Grundlagen

2.1 Dünnschichtherstellung mittels Flammenpyrolyse

Die Flammenpyrolyse gehört zu den Atmosphärendruckverfahren und ist ein spezielles Teilgebiet der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD). Im Folgenden sollen zunächst die zentralen anlagentechnischen Komponenten und die ablaufenden Schichtbildungsprozesse beschrieben werden, bevor die einzelnen variablen Parameter vorgestellt werden.

Der grundsätzliche Aufbau eines CCVD-Systems mit den wesentlichen Komponenten ist in Abbildung 1 gezeigt. Zu den Hauptkomponenten des Systems gehören die Gasversorgungseinheit zur Erzeugung eines Brenngas-Luft-Gemisches (in der Abbildung weiß), eine Precursordosiereinheit (hier Aerosolgenerator; gelb) zur Überführung eines Precursors (grün) in ein Aerosol, ein Brenner und ein beweglicher und heizbarer Probenhalter.

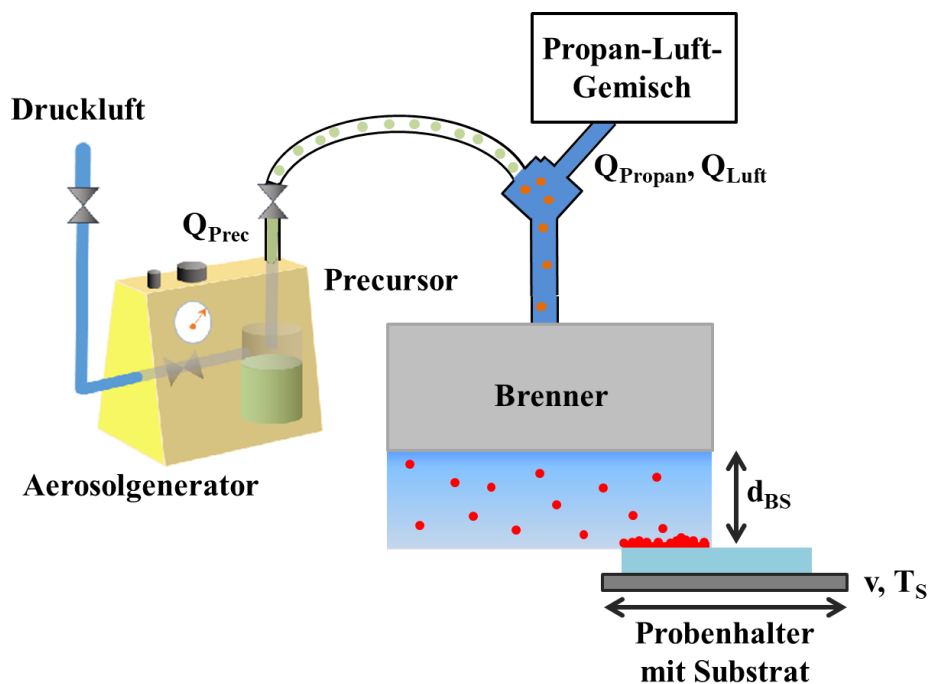


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer CCVD-Beschichtungsanlage mit den anlagentechnischen Komponenten

Das Brenngas-Luft-Gemisch wird in der Gasversorgungseinheit in einem bestimmten Mischungsverhältnis eingestellt und in den Brenner eingeleitet. Das Brenngas ist typischerweise Propan, kann aber auch Methan oder Erdgas sein. Die Zufuhr des schichtbildenden Materials erfolgt in der Regel über einen Trägergasstrom, der aus Luft, Stickstoff oder auch Argon be-

stehen kann. In welcher Weise das Material über den Trägergasstrom direkt in das Brenngas-Luft-Gemisch eindosiert wird, hängt von der Zustandsform des Ausgangsmaterials ab. Gasförmige Precursoren können direkt eingeleitet werden, wohingegen flüssige Materialien mit ausreichendem Dampfdruck über ein Bubbler- oder Verdampfersystem (nicht in Abbildung 1 gezeigt) erst in die Gasphase überführt werden müssen. Feste Substanzen müssen gelöst bzw. Nanopartikel müssen dispergiert werden und können anschließend über ein Düse-Pumpen-System (nicht gezeigt) oder einen Aerosolgenerator fein im Trägergasstrom verteilt werden [6]. Das Atmosphärendruckverfahren nutzt die Energie der Flamme zur Umsetzung des Precursors. Dieser heizt sich im Brenner schlagartig auf und wird im Anschluss zersetzt. Danach kommt es zum Partikelwachstum in der Flamme, das in Abbildung 2 gezeigt ist.

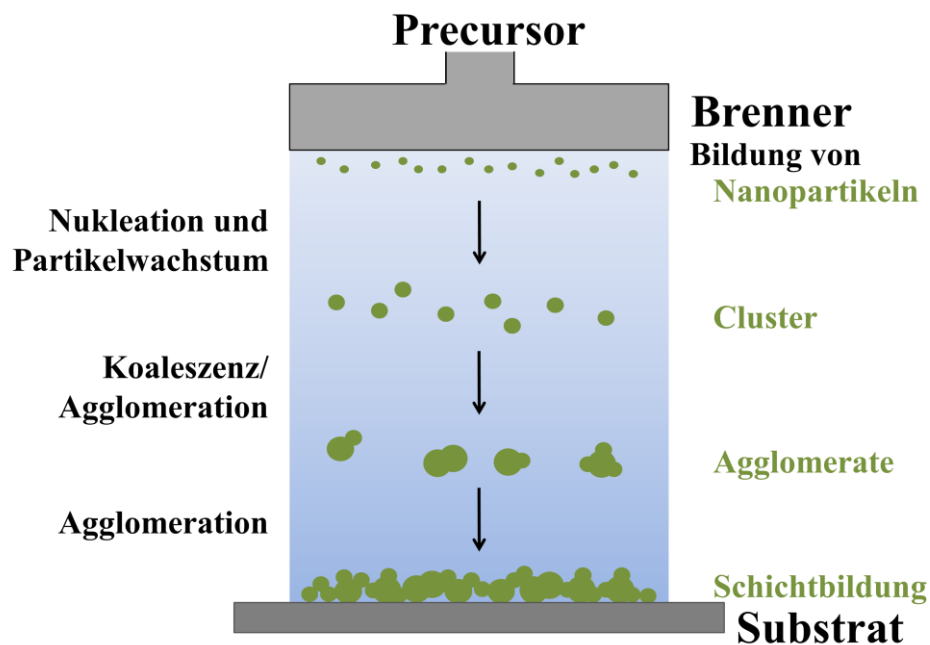


Abbildung 2: Ablauf der Partikelbildung in einer Flamme nach [7]

Bei der Verbrennung entstehen verschiedene Radikale und Zwischenprodukte, die die Bildung von Keimen begünstigen [2,4,6]. Auf die Verbrennung und die chemischen Prozesse wird zu einem späteren Zeitpunkt nochmals eingegangen. Die Beschreibung der Nukleation und des Partikelwachstums können mit der klassischen Nukleationstheorie (Volmer, Weber [8], Becker, Döring [9], Frenkel [10] und Zeldovich [11]) erfolgen [6]. Auf dem Weg vom Brenner zum Substrat verschmelzen die Cluster (Koaleszenz) als weitestgehend kugelförmige Partikel und wachsen durch die Vergrößerung der Oberfläche. Zunke beschreibt das weitere Partikelwachstum mit der Bildung von Agglomeraten durch Brownsche Koagulation [11,12] (Bildung fraktaler Strukturen und, ausgelöst durch Abnahme der Flammentemperatur, Agglomeration) [6].

Der Probenhalter fährt mit dem Substrat durch die Flamme. Infolgedessen gelangt das Beschichtungsmaterial (die Agglomerate) auf die Substratoberfläche und verbleibt als haftfeste Schicht auf dieser. Die Größe der Substrate, insbesondere in ihrer Breite, ist begrenzt durch die Länge und Breite des Substrathalters sowie die Breite des Brenners. Im Gegensatz zu anderen Verfahren bietet die CCVD das Potenzial zur Behandlung großer Flächen.

Die Prozessparameter können unabhängig voneinander eingestellt werden, sind aber wechselseitig verknüpft und beeinflussen die Schichteigenschaften. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht prozessbestimmender Parameter in typischen Bereichen, die direkten Einfluss auf die Schichtbildung haben. Der Volumenstrom von Brenngas Q_{Propan} und der von Luft Q_{Luft} beeinflussen den Verbrennungs- und Schichtbildungsprozess maßgeblich. Struppert beschreibt die chemische Betrachtung der Gasverbrennung und den Einfluss eines stöchiometrischen Brenngas-Luft-Verhältnisses (am Beispiel von Propan) für eine vollständige Verbrennung im CCVD-Prozess [5]. Das Brenngas-Luft-Verhältnis bewegt sich zwischen 1 : 15 („fette“ Verbrennung, Luftmangel) und 1 : 24 („magere“ Verbrennung, Luftüberschuss). Dabei ist der quantitative Anteil des Precursorvolumenstromes Q_{Prec} nicht zu vernachlässigen. Auf den Schichtbildungsprozess haben der Abstand von Brennerunterkante bis zur Substratoberfläche (Brenner-Substrat-Abstand d_{BS}), die Geschwindigkeit des Probenhalters v (Verfahrgeschwindigkeit) und die Substrattemperatur T_{S} einen wesentlichen Einfluss. Verschiedene Schichteigenschaften, wie z. B. die Schichtdicke, können erhöht werden, indem das Durchfahren des Probenhalters mit dem Substrat durch die Flamme zyklisch wiederholt wird oder mehrere Brenner hintereinander angebracht sind. Eine Durchfahrt wird als Brennerdurchlauf (number of burner passes n_{BP}) bezeichnet.

Tabelle 1: Übersicht über die einstellbaren Prozessparameter der Flammenpyrolyse und die zugehörigen technischen Grenzen [4,6]

Prozessparameter	typischer Bereich	Einheit
Volumenstrom Propan (C_3H_8) Q_{Propan}	0,5 - 50	L min^{-1}
Volumenstrom Luft Q_{Luft}	15 - 1000	L min^{-1}
Volumenstrom Precursor Q_{Prec}	0,5 - 6000	mL min^{-1}
Brenner-Substrat-Abstand d_{BS}	2 - 40	mm
Verfahrgeschwindigkeit v	20 - 600*	mm s^{-1}
Substrattemperatur T_{S}	20 - 600	$^{\circ}\text{C}$
Brennerdurchlauf n_{BP}	1 \rightarrow 100*	

*eigene Änderungen gegenüber den Quellen

Die Morphologie und die Eigenschaften der Schicht hängen von direkt einstellbaren Prozessparametern ab. Diese können diskret eingestellt werden. Dazu gehören die Art und die Konzentration des Precursors oder Anlagengeometrien (z. B. der Aufbau des Brenners). Die Struktur wird zusätzlich durch indirekte Prozessparameter beeinflusst. Sie entstehen durch Wechselwirkung der direkten Prozessparameter. Zu diesen indirekten Parametern gehören die Reaktionszeit t_r und die Interaktionszeit t_i . Die Reaktionszeit hat auf den Partikelwachstumsprozess einen erheblichen Einfluss. Es ist nicht die Zeit, die ein Precursor zur vollständigen Umsetzung braucht, sondern die ihm für den Weg vom Brenneraustritt zum Substrat gegeben und nach

$$t_r = \frac{d_{BS} \cdot A_{Brenner}}{Q_{Propan} \cdot Q_{Luft} \cdot Q_{Prec}} \quad (1)$$

bestimmt wird [2,4]. Dabei ist $A_{Brenner}$ die Austrittsfläche des Brenners, die sich aus Breite l_{Bb} mal Tiefe des Brenners l_{Bt} zusammensetzt (vgl. Abbildung 3). Eine längere Reaktionszeit, maßgeblich beeinflusst durch einen vergrößerten Brenner-Substrat-Abstand, hat größere Partikel und vermehrte Agglomerate zur Folge. Im ungünstigsten Fall überschreiten die Partikel einen kritischen Durchmesser, sodass nichtvernetzende Partikel entstehen und mit dem Gasstrom fortgetragen werden oder als lose Partikel auf dem Substrat verbleiben. Diese würden in einem anschließenden Reinigungsschritt als Staub abgetragen werden. Die Interaktionszeit entspricht der eigentlichen Depositionszeit von Partikeln auf dem Substrat. Sie beeinflusst die Schichtdicke und die Morphologie der abgeschiedenen Schicht und kann nach folgender Formel berechnet werden

$$t_i = \frac{l_{Bt} \cdot n_b}{v} \quad (2)$$

So nimmt bspw. die Schichtdicke mit einer höheren Anzahl an Brennerdurchläufen und niedriger Verfahrensgeschwindigkeit zu.

Der Großteil der chemischen Prozesse findet innerhalb der Flamme statt. Auf Wechselwirkungen (z. B. der Entstehung von Trocknungsresiduen) zwischen Brenngas-Luft-Gemisch und eingebrachtem Precursor soll an dieser Stelle verzichtet werden. Für die Beschreibung der ablaufenden chemischen Prozesse erfolgen Betrachtungen zu den vorhandenen Strömungsverhältnissen und dem Aufbau der Flamme. Zunke schätzt für verschiedene Gasströmungsge-

schwindigkeiten unter Anwendung der dimensionslosen Reynoldszahl N_{Re} die vorhandenen Strömungsverhältnisse ab. Mit Werten von $N_{Re} < 700$ zeigt er, dass für den beschriebenen CCVD-Beschichtungsprozess eine laminare Strömung deutlich unterhalb der Grenze zur turbulenten Strömung (~ 2000) vorliegt [6]. Für den Fall einer laminaren Strömung kann die Flamme in zwei Zonen unterteilt werden [14]. Die kälteste Zone der Flamme befindet sich direkt unterhalb des Brennerauslasses und wird als reduzierende Zone bezeichnet (vgl. Abbildung 3). In diesem Bereich liegen lediglich Wasserstoffradikale H^\bullet vor, die mit Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff reagieren und die Bildung anderer Radikale verhindern. Der vorhandene Wasserstoff oxidiert zu Wasser. Der technisch relevante Bereich ist die oxidierende Zone. Hier findet sich eine Vielzahl verschiedenster freier Radikale, die im Gegensatz zu den Ausgangsstoffen (Precursor) im Überangebot vorhanden sind. Die exotherme Reaktion von Kohlenstoffmonoxid CO führt in diesem Bereich zu konstant hohen Temperaturen von $1800^\circ C$ [15]. Bei einer fetten Verbrennung kommt es zur Anregung von Kohlenstoffradikalen C_2^\bullet und C-Partikeln, die die Flamme gelblich färben. Bei einer mageren Verbrennung führen insbesondere Methinradikale CH^\bullet zu einer transparenten Flamme. [6] Zu den typischen Molekülen bei der Verbrennung, insbesondere von Propan, zählen die Radikale Methyl CH_3^\bullet , Ethyl $C_2H_5^\bullet$, Propyl $C_3H_7^\bullet$, ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Ethen C_2H_4 , Methylen CH_2), Kohlendioxid CO_2 [6] sowie H^\bullet -, OH^\bullet - und O^\bullet -Radikale [16].

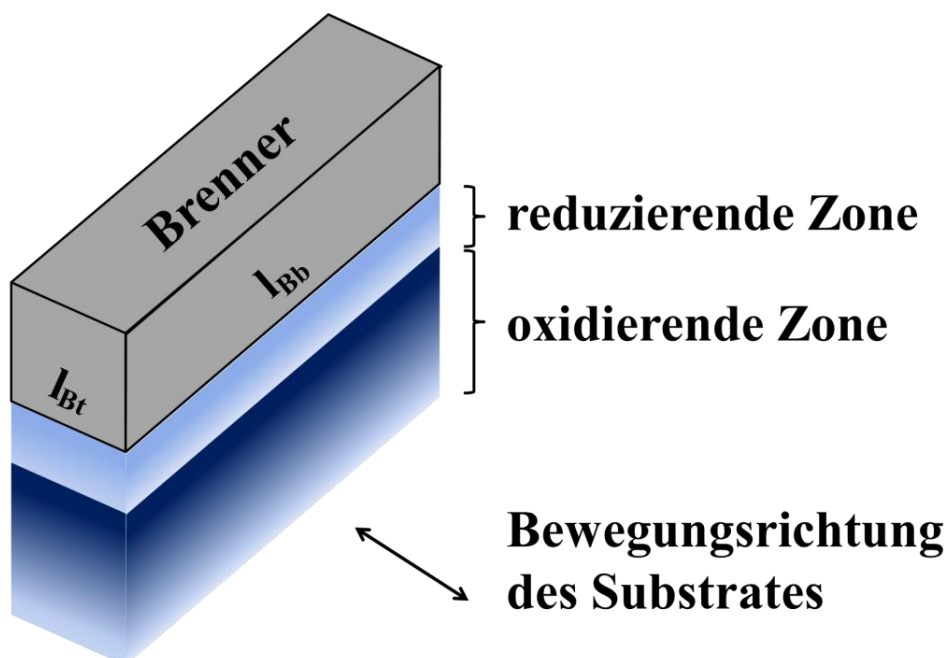


Abbildung 3: Reduzierende und oxidierende Zone in einer laminaren Flamme

Eine undotierte Flamme, also eine Flamme ohne Zugabe eines Precursors, eignet sich zur Aktivierung von Oberflächen, bspw. von Kunststoffen [13,16]. Industriell wird das CCVD-

Verfahren für die Dünnschichtabscheidung verwendet. Dabei wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche Verbindungen mit verschiedenen Eigenschaften appliziert. Eine Übersicht soll im nachfolgenden Abschnitt gegeben werden.

Stollberg et al. nutzten Magnesiumnaphthenat und Aluminiumacetylacetonat sowie Nickelacetylacetonat und Aluminiumacetylacetonat zur Erzeugung von Magnesium-Aluminat MgAl_2O_4 - und Nickel-Aluminat NiAl_2O_4 -Schichten. In ihrem Beschichtungsprozess fuhren die Substrate nicht zyklisch durch die Flamme, sondern verblieben in dieser. Dabei konnte eine Abscheiderate für die Magnesium- und Nickel-Spinelle von 1 - 2 $\mu\text{m/h}$ erreicht werden [18].

Die Temperatur der Flamme hat maßgeblichen Einfluss auf die abgeschiedene Schicht, wie das Beispiel von Aluminiumoxid zeigt. Bei der Abscheidung von Al_2O_3 konnte mit steigender Flammentemperatur eine Abnahme des Anteils von γ -Aluminium und einer Zunahme an kristallinem θ -Aluminium beobachtet werden [19].

Mittels CCVD abgeschiedenes SiO_{2-x} besitzt, in Abhängigkeit der verwendeten Parameterkombinationen, unterschiedliche Eigenschaften. So fungiert das Siliciumoxid als Adhesionspromoter. Die applizierte Dünnschicht sorgt für eine bessere Haftung, z. B. zwischen Zink und einer organischen Beschichtung [20]. Rüffer et al. erhöhten die Substrattemperatur von Floatgläsern während des Beschichtungsprozesses, um Korrosionsschutz- und Barrierewirkungsschichten zu applizieren. Die generierten SiO_{2-x} -Schichten besitzen eine dichte und kompakte Struktur [21]. Neben diesen Anwendungen erlaubt eine SiO_{2-x} -Schicht auf u. a. Flachglas die Erhöhung der Lichttransmission durch Antireflexion [22].

Zur Abscheidung von Manganoxid- und Cobaltoxiddünnschichten wurden Mangan(II)- und Cobalt(II)-carboxylat Precursoren synthetisiert. Sie zeigten beim Einsatz im CCVD-Verfahren verschiedene Schichtbildungsprozesse. Bei der Abscheidung der Manganoxidschicht entstand eine Mischschicht aus nicht kristallinem Mn_2O_3 und gering kristallinem Mn_3O_4 . Das Schichtwachstum wurde auf Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) zurückgeführt. Die abgeschiedene Co_3O_4 Schicht bildete zunächst eine Monolage aus und ging anschließend ins Inselwachstum über (Stranski-Krastanov-Wachstum). Die abgeschiedene Cobaltoxidschicht war kristallin [23].

Die Herstellung halbleitend transparenter Zinkoxidschichten mit einem spezifischen Widerstand von $2 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ beschrieben Zunke et al. Die Substrattemperatur hatte während der Beschichtung einen entscheidenden Einfluss auf die Bandlücke [24].

Das CCVD-Verfahren erlaubt auch die Abscheidung von Edelmetallschichten, wie bspw. Silber und Gold. Insbesondere die von Struppert et al. abgeschiedenen Silberschichten wiesen

eine sehr hohe Leitfähigkeit auf (spez. Widerstand $5 \cdot 10^{-8} \Omega \text{cm}$). Die Reflektivität dieser Schichten lag bei 70 % gegenüber einem Goldstandard [25].

Die Morphologie abgeschiedener Schichten wird nicht nur durch die zahlreichen Prozessparameter bestimmt, sondern auch durch die Größenverteilung des eingebrachten Aerosols, wie das Beispiel von CeO_2 Dünnschichten darlegt. Kleinere Partikel bilden homogene und dichte Schichten, wohingegen größere zu polykristallinen Partikeln/Clustern führen [26].

Als UV-Schutz oder zur Temperaturregulierung in Gebäuden finden elektrochrome Verglasungen Anwendung. Diese Smart-Windows ändern ihre Lichtdurchlässigkeit beim Anlegen einer elektrischen Spannung. Unter Einsatz von Wolframoxidschichten sind elektrochrome Verglasungen mit Hilfe des CCVD-Prozesses realisierbar [22].

Die Flammenpyrolyse als Teilgebiet der CVD eignet sich hervorragend zur Abscheidung dünner Schichten unter Atmosphärendruckbedingungen. Im Vergleich zu vakuumbasierten Methoden, kann bei der CCVD auf teure Anlagentechnik verzichtet werden. Insbesondere die zahlreichen oxydischen oder Edelmetallverbindungen ermöglichen eine Vielzahl an Beschichtungen. Die Substratgröße wird dabei nur durch die Brennergeometrie beschränkt.

2.2 Charakterisierungen der verwendeten Stoffe

2.2.1 Siliciumoxid als Matrixmaterial

Siliciumoxid ist ein wesentlicher Bestandteil in der Erdkruste und eines der häufigsten Materialien in unserem Alltag. SiO_2 tritt in zahlreichen kristallinen und amorphen Zuständen auf [27]. Tiefquarz ist bis 573°C die stabile Modifikation von Siliciumoxid, danach findet eine Umwandlung zu hexagonalem Hochquarz statt. Ab 870°C ändert sich die Phase des Hochquarzes zu hexagonalem Hoch-Tridymit. Anschließend bildet sich bei einer Temperatur von 1470°C das kubische Hoch-Cristobalit [28]. Industriell eingesetztes SiO_2 findet bspw. als Rohstoff für Flachglas zur Herstellung von Spiegelglas [4] oder als besonders temperaturbeständiges Quarzglas in der Optik als Prisma oder Linse Anwendung [29]. Die unterschiedlichen Modifikationen besitzen verschiedene Dichten, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

Tabelle 2: Dichte von Modifikationen des SiO_2 (zusammengefasst durch Kolb [30])

Modifikation	Anmerkung	Dichte [g cm^{-3}]	Ref.
Quarz	kristallin	2,648	[28]
Cristobalit	kristallin	2,334	[28]
Trydimit	kristallin	2,265	[28]
wasserfreies Kieselglas	amorph	2,19	[28]
thermisches SiO_2	trockene Oxidation von Si in O_2 -Atmosphäre, amorph	2,15 – 2,25	[31]
SiO_2	aus PEALD	2,49	[32]
$\text{SiO}_{1,8}$	aus PEALD	2,46	[32]
$\text{SiO}_{1,6}$	aus PEALD	2,25	[32]

Siliciumoxid ist chemisch träge, d. h. Wasser und Säuren greifen das SiO_2 -Netzwerk kaum an, da die Sauerstoffatome eine schützende Wirkung auf die Silicium-Atome ausüben. Einzig Flusssäure HF zerstört das Netzwerk unter Bildung von Siliciumtetrafluorid SiF_4 . Nicht kristallines Siliciumoxid kann durch Alkalischmelzen und wässrige Alkalilaugen aufgelöst werden [33].

Jedes Si-Atom ist mit vier O-Atomen tetraedrisch gebunden. In SiO_2 sind die Si-Atome sp^3 -hybridisiert, jedes O-Atom besitzt zwei Si-Nachbarn. Der Aufbau entspricht der Elementarzelle von kristallinem Siliciumoxid. Kristalline Oxide haben eine Nah- und eine Fernordnung, der Kristall besitzt eine gleichbleibende Struktureinheit, die sich dreidimensional periodisch wiederholt. Im SiO_2 ist diese Struktureinheit der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder [27].

Da sich die Bindungsenergie der Oberflächenatome von denen im Volumen unterscheidet, ist die Struktur von Oberfläche und Volumen verschieden [34]. Trioni et al. beschrieben mit molekulardynamischen Berechnungen eine kürzere Si-O-Bindung an der Oberfläche als im Volumen (0,155 nm statt 0,161 nm). Infolgedessen ermittelten sie einen Bindungswinkel O-Si-O von 120° (planare Gruppe, ideal 109°). Dies entspricht einer sp^2 -Hybridisierung der Si-Orbitale [35]. Daraus resultierend können Suboxide auftreten.

In amorphem Siliciumoxid liegt keine Fernordnung der Atome vor [5]. Die in dieser Arbeit mit Hilfe der Flammenpyrolyse applizierten Dünnschichten bestehen ausschließlich aus nicht kristallinem Siliciumoxid. Da bei der Verbrennung auch Suboxide entstehen können, wird die Bezeichnung SiO_{2-x} verwendet.

Struppert und Rüffer beschreiben drei Haupteinsatzgebiete von Siliciumoxid in der Dünnschichttechnik. Zu diesen drei Haupteinsatzfeldern gehört die Wirkung als Haftvermittler für nachfolgende Beschichtungen, wie bspw. Lack. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Barriere gegen bewegliche Ionen des Sauerstoffs oder Natriums. Das dritte Einsatzgebiet ist die Erhöhung der Transmission durch Reflexionsminderung [6,28]. Siliciumoxid findet auch als Kratzschutz Anwendung.

Durch die Bereitstellung von funktionellen Gruppen, insbesondere den Hydroxylgruppen -OH an der Oberfläche, wird eine chemische Anbindung verschiedener Schichten erleichtert. Auf Silikat-, Aluminiumoxid- und Zirkonoxidkeramiken kann mit Hilfe einer kurzen Flammenbehandlung eine SiO_{2-x} -Schicht zur Haftvermittlung erzeugt werden. Janda et al. zeigten, dass eine mittels CCVD-Verfahren applizierte Dünnschicht bei einer kurzen Flammenbehandlung (5 s cm^{-2}) eine Haftfestigkeit von bis zu $23 \pm 5 \text{ MPa}$ erzeugt [36]. Längere Behandlungszeiten brachten keine signifikante Verbesserung. Heft et al. beschrieben den Einsatz von flammenpyrolytisch erzeugten SiO_{2-x} -Schichten für die Haftungsverbesserung von Pulverlacken auf Glasoberflächen. Die an der Oberfläche erzeugten OH-Gruppen reagieren mit einem Haftvermittler (Primer), der auf das Bindemittelsystem des Pulverlackes abgestimmt war und so einen kovalenten Haftverbund bildete. Eine Unterwanderung durch Feuchtigkeit konnte vermieden werden. Dies bietet eine wirkungsvolle Alternative zu farbigen Emailsichten, die mittels Siebdruckverfahren aufgebracht und anschließend bei 600°C eingebrannt werden [37].

Eine wirksame Barriere zeigen Siliciumoxiddünnschichten bspw. auf Polyethylenterephthalat-Folie (PET-Folie). Die mittels plasmaverstärkter CVD (plasma-enhanced CVD, PECVD) abgeschiedenen Filme verringern die Sauerstofftransmissionsrate auf $0,2 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, dies bedeutet eine Verbesserung der Barrierewirkung um den Faktor 500. Den wesentlichen Einfluss auf die Verringerung haben ein geringerer Anteil an Kohlenstoff innerhalb der Schicht und die Dichte sowie die Rauheit [38]. Photokatalytische Titandioxidschichten weisen eine geringere Aktivität durch Diffusion von Eisen und Chrom aus einem Edelstahlsubstrat auf. Eisen und Chrom wirken als Zentren für Elektronen-Loch Rekombinationen. Eine SiO_{2-x} -Schicht zwischen Edelstahlsubstrat und photokatalytisch aktiver Oberfläche sorgt für zwei Effekte. Sie verhindert die Diffusion beweglicher Ionen und fördert die Bildung der Anatas-Phase des TiO_2 [39]. Für die Barrierewirkung ist eine glatte und dichte Schicht von Vorteil.

Zur Erhöhung der Transmission mittels poröser Schicht ist eine möglichst hohe Anzahl an Grenzflächen Schicht/Luft bzw. Luft/Schicht notwendig. Die Mehrfachbrechung und Mehr-

fachreflexion an den erheblich raueren und poröseren Strukturen haben Einfluss auf die Brechzahl und können den Anteil des transmittierten Lichtes durch z. B. einen Glaskörper erhöhen (vgl. Abbildung 4). Dafür müssen sich die Strahlen konstruktiv überlagern (Interferenz). Auf 4 mm Floatglas konnte eine Transmissionserhöhung um 3,5 Prozentpunkte (bei 520 nm) erreicht werden [37].

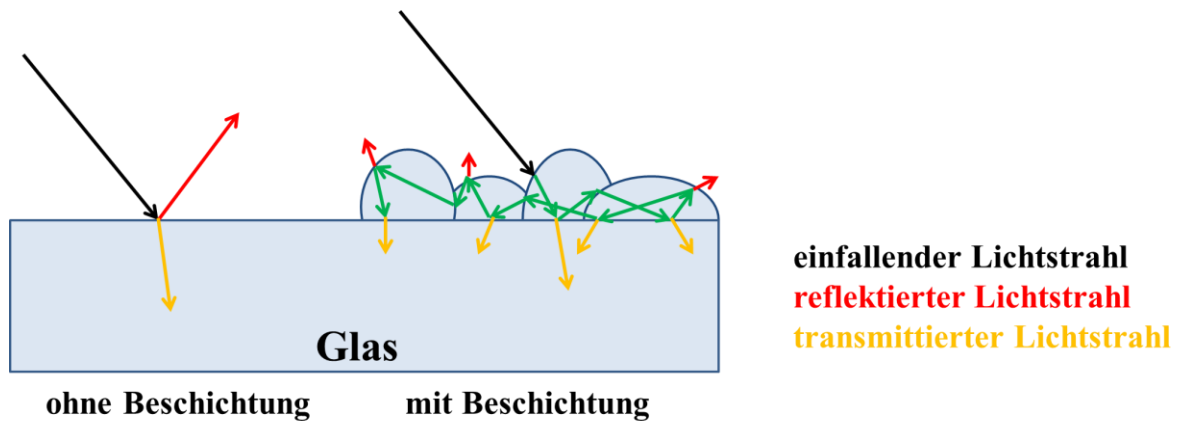


Abbildung 4: Einfluss einer SiO_{2-x} -Beschichtung auf die Lichttransmission

Die poröse Struktur kann ein Nachteil sein, z. B. wenn sich die Poren mit Wasser füllen und die transmissionserhöhende Wirkung verloren geht. Sie birgt aber auch den Vorteil, mit einem funktionalen Material aufgefüllt zu werden. Dies reduziert nicht nur den Anteil des verwendeten Materials (Kostenfaktor), sondern kann die funktionelle Wirkung (Sensorik, Katalyse oder Energietechnik) durch eine vergrößerte Oberfläche verstärken. Das Siliciumoxid kann dabei als Matrixmaterial fungieren. Es bildet das Grundgerüst für die gleichzeitige Implementierung oder nachgeschaltete Beschichtung des funktionalen Anteils.

Verschiedenartige Herstellungsmethoden zur Erzeugung von porösem Siliciumoxid lassen sich in der Literatur finden. Dabei steht nicht nur die Anwendung, sondern auch die Modifizierung der Strukturen im Vordergrund. Mit Hilfe der Sol-Gel-Methode können poröse SiO_{2-x} -Schichten appliziert werden. Auch bei der Verwendung von Tetraethylorthosilikat (TEOS) entstehen OH-Gruppen an der Oberfläche, diese ist hydrophil. Eine Hexamethyldisilazanbehandlung sorgt für eine Anbindung einer Si-CH_3 -Gruppe an die Hydroxylgruppen und führt zu einer Hydrophobierung [40]. Bei SiO_{2-x} -Xerogel-Schichten lässt sich durch eine Oberflächenmodifizierung mit Trimethylchlorsilan (TMCS) die Porosität variieren. Die erzeugte Porosität der mittels Dip-Coating aufgetragenen Sol-Gel-Beschichtungen liegt zwischen 15 und 50 % in Abhängigkeit vom TMCS-Gehalt [41]. Yang et al. zeigten mit Hilfe der PECVD den Einsatz von porösen SiO_{2-x} als thermische Isolationsschicht für ungekühlte Infrarotdetektoren. Gegenüber der Abscheidung dichter Schichten führte die Erhöhung der Depositionsrate zu

einer Porosität von 41,1 % [42]. Auf Fluor-dotiertem Zinnoxidglas (FTO) konnte eine Antireflexschicht mit Hilfe des Hochenergie-Impuls-Magnetron-Sputterns (HIPIMS) erzeugt werden. Die bei einem Arbeitsdruck von 6,67 Pa applizierte Schicht für den Einsatz auf a-Si:H Solarzellen erreichte ein Transmissionsmaximum von 94,45 % (450 – 600 nm) [43]. Raut et al. beschreiben den Einsatz von Elektrosponning zur Abscheidung von Antireflexschichten auf Glas. Unter Verwendung von TEOS und einer beidseitigen Beschichtung, können Transmissionswerte bei einer Wellenlänge von 550 nm von 96 % erreicht werden (Ausgangswert waren 91 %) [44]. Dass die Antireflexschicht durch beidseitige Beschichtung von Glas- und Acrylscheiben auch eine 100 %ige Transmission ermöglicht, zeigt die Arbeit von Nagel et al. Unter Einsatz von Monosilan SiH_4 kann mit Hilfe der remote-PECVD bei großem Arbeitsabstand und hohem Arbeitsdruck die Brechzahl der SiO_{2-x} -Schicht gesenkt werden. Dies führt bei einer Wellenlänge von 650 nm zu diesen Transmissionswerten [45]. Helsch et al. beschreiben die Alterungsprozesse an Antireflexionsschichten. Die mittels Dip-Coating aufgetragenen Sole bestanden aus Silica-Gelen, die alkalisch stabilisiert wurden. Der Alterungsprozess führt zu einem Transmissionsverlust. Der ablaufende Mechanismus ist das ungewünschte Füllen der Poren auf zwei unterschiedlichen Wegen. Über wenige Wochen werden einige Poren mit Natriumhydroxid NaOH , Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 und Natriumcarbonat Na_2CO_3 befüllt. Die beweglichen Natriumionen aus dem Sol reagieren in der porösen Matrix mit Umwelteinflüssen, im Wesentlichen mit H_2O und CO_2 . Über Monate hinweg diffundieren Calciumionen aus dem Floatglassubstratmaterial an die Oberfläche und reagieren zu bspw. Calciumcarbonat CaCO_3 . Unabhängig von der Alterungsquelle können diese Verunreinigungen mit Hilfe einer Wärmebehandlung von 500 °C oder einer Reinigung mit einem polaren Lösungsmittel, wie Wasser oder Aceton, entfernt werden [46]. Die Einstellung der Porosität der SiO_{2-x} -Schicht hat maßgeblichen Einfluss auf das Einsatzgebiet der Dünnschicht. Bei der Elektronenstrahlverdampfung von SiO_{2-x} bestimmt der Depositionswinkel die Dichte der entstehenden Struktur. Bei einer Winkeländerung von 80° zu 86° beobachteten Tkachenko et al. die Entstehung einer porösen Siliciumoxidschicht. Dies führen sie auf eine Verhinderung der Diffusion der ankommenden SiO_{2-x} -Partikel zurück [47]. Die direkte Kontrolle über die Porosität zeigten Barranco et al. mit Hilfe der PECVD. Vor der SiO_{2-x} -Beschichtung erfolgte ein Depositionsschritt mit Toluol und Sauerstoff zur Erzeugung einer organischen Zwischenschicht. Für ihre Antireflexions- und Gasdiffusionsmembranschichten verwendeten sie Chlortrimethylsilan $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$. Während der Abscheidung der Funktionsschicht brannte der organische Layer ab, die dabei entstehenden Gasblasen führten zur Porosität. Mit Zunahme der Dicke der organischen Schicht wurde die Dichte der SiO_2 -Schicht gesenkt. Die Porosität

konnte zwischen 10 % und 64,5 % eingestellt werden [48]. Durch Entfernung von Material kann die Porosität auch nachträglich erzeugt werden. Mit Hilfe der Atomlagenabscheidung (ALD) können bspw. Mischschichten aus SiO_{2-x} und Al_2O_3 appliziert werden. Im Nachgang wird das Aluminiumoxid durch Atomätzen mit Phosphorsäure herausgelöst. Die Menge an abgeschiedenem Al_2O_3 beeinflusst die Porosität, diese kann zwischen 9 % und 69 % liegen [49].

Die Erzeugung poröser Siliciumoxidschichten mit definierter Porosität ist nur durch hohen technischen Aufwand oder mit mehreren Prozessschritten realisierbar. Dazu zählen der nachträgliche Abtrag durch Schleifen bzw. Ätzen, der Einbau eines Templates und dem anschließenden selektiven Auflösen oder Zersetzen dieses Templates oder durch Kontrolle der Schichterzeugung über partikuläre Ausgangsstoffe bzw. der Trocknung bei Sol-Gel-Verfahren. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Erzeugung definiert poröser SiO_{2-x} -Schichten unter Atmosphärendruckbedingungen. Die im CCVD-Verfahren variierbaren Parameter ermöglichen die Abscheidung dichter, aber auch rauer poröser Schichten. Unterschiedliche Analysemethoden werden herangezogen, um die Porosität zu bestimmen und die relevanten Systemparameter zur Einstellung dieser herauszufiltern. Die definiert porösen Schichten bilden die Grundlage für eine anschließende Funktionalisierung.

2.2.2 Mangan – Das Element mit den vielen Oxidationsstufen

Mangan ist ein Übergangsmetall der 7. Nebengruppe und variiert in seiner Oxidationszahl von -3 bis +7. Zu den häufigsten und bedeutendsten Oxidationszahlen des Mangans zählen +2, +3, +4 und +7. Es gehört nach Eisen zu den häufigsten Schwermetallen in der Erdkruste (0,1 %). In unterschiedlichen Mineralen ist Mangan, bspw. als Pyrolusit MnO_2 oder Hausmannit Mn_3O_4 , zu finden. Da bei der Verbrennung immer eine Oxidation einhergeht, wird im Nachfolgenden nur auf die wesentlichen Oxidationsstufen eingegangen [27].

Das zweiwertige Mangan besitzt typischerweise eine oktaedrische Koordination. Die äußere Erscheinungsform von Mangan(II)-oxid MnO ist grünlich, zudem ist es in Wasser unlöslich und in Säuren löslich. MnO kristallisiert kubisch (NaCl-Typ) und liegt in einem Phasenbereich von $\text{MnO}_{1,00}$ – $\text{MnO}_{1,045}$. Es gehört zu den antiferromagnetischen Materialien. Mn_2O_3 zählt zu den Mangan(III)-Verbindungen und entsteht bei der Oxidation von MnO bei 470 – 600 °C oder durch die Zersetzung von MnO_2 [27]. Es kann als $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ im C-Typ der Seltenerdmetallsesquioxide M_2O_3 und als $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ in einer defekten Struktur vom Spinell-Typ

kristallisieren [50]. Hausmannit Mn_3O_4 ist das beständigste aller Manganoxide. Es entsteht bei Erhitzen eines beliebigen Manganoxides bei 1000 °C und kristallisiert in einer tetragonal verzerrten Spinell-Struktur $\text{Mn(II)(Mn}_2\text{(III))O}_4$. Braunstein MnO_2 ist grauschwarz und kristallisiert im Rutil-Typ. Die Zusammensetzung variiert zwischen $\text{MnO}_{1,93}$ und $\text{MnO}_{2,00}$ [27].

Das Hauptanwendungsgebiet von MnO als Dünnschicht findet sich in der Energietechnik, insbesondere als Anodenmaterial. Sun et al. verwenden MnO Nanokristalle auf leitfähigem Graphen für Lithium-Ionen-Batterien. Die aus Manganacetat hergestellten Schichten weisen einen Kapazitätsverlust von 0,01 % pro Zyklus auf [51]. Weiteres Ausgangsmaterial zur Herstellung der MnO-Schichten sind bspw. MnO_2 [52] oder MnO-Pulver [53]. MnO wird auch für die katalytische Oxidation von CO bei niedriger Temperatur eingesetzt. Dabei ist die katalytische Reaktivität im Vergleich zu MnO_2 und Mn_2O_3 eher gering [54]. Die katalytische Oxidationsreaktion verläuft für MnO nach dem Frank-van-Krewelen-Mechanismus ab. Das CO adsorbiert an der Übergangsmetalloxidoberfläche und wird durch den Gittersauerstoff oxidiert. Das Produkt (CO_2) desorbiert und der reduzierte Katalysator reoxidiert mit Sauerstoff aus der Gasphase. Bei MnO_2 und Mn_2O_3 verläuft die Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem beide Edukte an der Katalysatoroberfläche adsorbieren, dort miteinander reagieren und anschließend wieder desorbieren. MnO ist bis zur Curie-Temperatur antiferromagnetisch [55].

Mn_2O_3 ist für verschiedene katalytische Funktionen einsetzbar. Die aus Manganchlorid $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ elektrogenesponnenen hochporösen Fasern besitzen einen Durchmesser von 105 nm. In einem amperometrischen Sensor unter Anwendung der Elektrokatalyse zeigen die Fasern eine hervorragende Detektion von Hydrazin [56]. Die von Liu et al. elektrogenesponnenen Fasern zeigen ebenfalls eine gute katalytische Funktion. Mit Hilfe von Wasserstoffperoxid H_2O_2 wird Methylenblau abgebaut [57]. Poröse Mn_2O_3 -Mikrosphären werden als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt. Manganchlorid reagiert zunächst mit Harnstoff und Ethylenglykol zu Mangancarbonat, das anschließend gezielt bei 600 °C zu Mn_2O_3 thermisch zersetzt wird [58]. Li et al. nutzten Mangannitrat zur Erzeugung einer elektroaktiven Elektrode. Über eine hydrothermale Route konnten Mn_2O_3 -Nanowände auf Nickelschaum abgeschieden werden, die eine hervorragende Langzeitstabilität (82 % Speicherleistung nach 5000 Zyklen) für die Anwendung als Superkondensator zeigten [59].

In der Literatur findet sich für die Hausmannit Phase das breiteste Anwendungsspektrum. Das aus Mangansulfat über die chemische Badabscheidung erzeugte Mn_3O_4 wird bspw. als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren eingesetzt [60]. Mittels gepulster Sprühverdampfungs-CVD (pulsed-spray evaporation CVD) wurden aus Tris (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-

heptandionato) mangan ($\text{Mn}(\text{tmhd})_3$) katalytisch aktive Dünnschichten erzeugt. Eine vollständige Oxidation von CO bzw. C_3H_6 wurde bei einer Temperatur von 343 °C bzw. 433 °C erreicht [61]. Das Hybridmaterial Mn_3O_4 -Graphen ist ein Katalysator für die thermische Zersetzung von Ammoniumperchlorat [62]. Singla et al. beschrieben die Verwendung eines Polyanilin/ Mn_3O_4 -Komposits für den Einsatz als Feuchtigkeitssensor. Insbesondere die Dotierung mit Essigsäure und Acrylsäure erhöht die Sensitivität und deren Geschwindigkeit [63]. Chowdhury et al. beschrieben die Entfärbung von Methylblau und Procion-Rot mit Mn_3O_4 -Nanopartikeln. Zudem zeigten sie die antibakterielle Wirkung der Nanopartikel bei verschiedenen pH-Werten gegen *Vibrio cholerae*, *Shigella sp.*, *Salmonella sp.* und *Escherichia coli* (*E. coli*), die für Cholera, Dysenterie, Typhus und Durchfallerkrankungen verantwortlich sind. Im Vergleich zum kommerziell eingesetzten Antibiotikum Ciprofloxacin besitzen die Nanopartikel eine moderate antibakterielle Wirkung (ca. 50 % des Antibiotikums) [64]. Die mittels SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) Methode applizierten Mn_3O_4 -Dünnschichten von Belkhedkar und Ubale zeigten ebenfalls antibakterielle Eigenschaften. Durch Erhöhung der Zyklusanzahl verstärkte sich die Effizienz der antibakteriellen Wirkung. Dies führten sie auf eine Erhöhung der Schichtdicke und damit einer Erhöhung an Manganionen sowie einer vergrößerten Oberfläche und größeren Kristalliten zurück [65]. Jin et al. verwendeten Mangancarbonyl ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) als Precursor unter Zuhilfenahme der Atomlagenabscheidung bei geringer Temperatur (low temperature atomic layer deposition) zur Erzeugung von Mn_3O_4 mit magnetischen Eigenschaften. Die Dünnschichten sind ferrimagnetisch bis zur Übergangstemperatur von -226 °C [66].

MnO_2 lässt sich mit Hilfe der Sol-Gel-Methode aus Natrium- oder Kaliumpermanganat herstellen. Wie auch die anderen Modifikationen von Mangan kann MnO_2 als Elektrodenmaterial für elektrochemische Kondensatoren eingesetzt werden [66,67]. Das Hybridmaterial Graphenoxid/ MnO_2 wird u. a. für die Zersetzung von Methylblau eingesetzt [69]. Die MnO_2 /QPOE-Verbundelektroden (quaternisiertes Poly (4-Vinylpyridin)), hergestellt von Xia et al., zeigten eine hohe katalytische Aktivität bei der Oxidation von Nitriten [70]. In Tabelle 3 sind die Funktionen der unterschiedlichen Manganoxide zusammengefasst.

Die verschiedenen Oxidationsstufen von Mangan besitzen eine Reihe von unterschiedlichen Eigenschaften, dabei umfassen ihre Anwendungsgebiete die Energietechnik (Superkondensatoren, Lithium-Ionen-Batterien), Katalyse, Sensorik und antibakterielle Wirkung. Eine große Oberfläche ist für alle Eigenschaften von Vorteil und verstärkt ihre Wirkung. Die Integration der Manganoxidschichten in die poröse SiO_{2-x} -Matrix und die Erhöhung der Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten ist ein Hauptabschnitt dieser Arbeit.

Tabelle 3: Übersicht der verschiedenen Manganoxide und deren Einsatzgebiete (Beispiele)

		MnO	Mn ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	MnO ₂
Energietechnik	reversible Kapazität	400 mAh/g bei 0,4 A/g	796 mAh/g bei 0,1 A/g		
	Kapazität		480 F/g bei 10 mV/s	321 F/g bei 5 mV/s	310 F/g bei 5 mV/s
Katalyse		CO	CO, Methylenblau	CO, C ₃ H ₆ , NH ₄ ClO ₄ , Methylenblau, Percion-Rot	CO, Nitrite
Sensorik			Hydrazin	Feuchtigkeit	
Antibakterielle Wirkung				<i>Vibrio cholerae</i> , <i>Shigella sp.</i> , <i>Salmonella sp.</i> und <i>E. coli</i>	
Magnetismus		antiferromagnetisch		ferrimagnetisch	

2.2.3 Gold – Das glänzende Edelmetall

Gold zählt zu den geschmeidigsten und dehnbarsten Metallen und lässt sich bspw. zu Blattgold auswalzen. Auf Grund seiner Seltenheit und seiner Verwendung gehört es, wie Kupfer und Silber, zu den Münzmetallen. Die bedeutendsten Oxidationsstufen von Gold sind +1 und +3, wobei +3 die beständigere ist [27].

Zhang et al. geben einen guten Überblick für den Einsatz von Gold als Katalysator [71]. Weitere katalytische Anwendungen zeigten Stratakis und Garcia [72]. Haruta beschrieb verschiedene Präparationstechniken zur Herstellung von Goldnanopartikeln sowie deren Einsatz als Katalysator für die Oxidation von CO [73]. Die Kombination von Gold mit TiO₂ zeigte unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht photokatalytische Aktivität [74,75].

Auch bei der Katalyse ist eine möglichst große Oberfläche für eine Verstärkung der funktionalen Wirkung von Vorteil. Die Abscheidung Gold-dotierter Siliciumoxidschichten ist ein wesentlicher Teil dieser Arbeit.

2.3 Poröse Medien

2.3.1 Definition Porosität, Porentyp und -größe

Die Porosität P beschreibt das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen eines Stoffes. Die vorliegenden Hohlräume werden durch sie klassifiziert und geben einen Rückschluss auf eine erhöhte Oberfläche gegenüber dem Bulkmaterial. Die Porosität hat einen entscheidenden Einfluss auf die Festigkeit eines Körpers, sein Verhalten als Adsorbens und auf die Beständigkeit gegen Witterung, Schock, Abrieb, Erosion, Schlackenbildung, Temperaturbelastung, Verfärbung, chemischen Angriff durch Gase und Flüssigkeiten oder die zerstörerische Wirkung von Pilzwachstum (z. B. in Geowissenschaften) [76] sowie auf die Werte bestimmter physikalischer Eigenschaften des Körpers, wie seine Schüttdichte, seine Wirkung als Dielektrikum, seine Permeabilität und seine thermische und elektrische Leitfähigkeit [77].

Die dimensionslose Messgröße wird mittels der Dichte des porösen Materials ρ_p und der theoretischen Dichte des Bulkmaterials ρ_0 gemäß

$$P = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_0}\right) \cdot 100 \% \quad (3)$$

bestimmt. Die Porosität ergibt sich aus der Summe der offenen Porosität und der geschlossenen Porosität (auch als *Dead-End-Porosität* bezeichnet). Die offene Porosität ist charakterisiert durch miteinander und mit der Umgebung in Verbindung stehender Hohlräume. Die geschlossene Porosität zeichnet sich durch nicht untereinander verbundene Hohlräume aus (vgl. Abbildung 5). Als Extrembeispiele sind für eine hohe offene Porosität oder auch offenporiges Material die Wabenstruktur und bei absoluter Geschlossenporigkeit der Schaum zu nennen.

Aus der Mineralogie sind 15 grundlegende Porositätstypen bekannt. Choquette und Pray geben einen Vorschlag zur geologischen Beschreibung und Interpretation der Porensysteme in sedimentären Carbonaten, dies umfasst sieben allgemeine und acht weiter spezialisierte Arten [78]. Zu den sieben allgemeinen Arten gehören der interpartikuläre, intrapartikuläre und interkristalline Typ, der durch die Position der Pore in Bezug auf den Stoff und weniger durch die Porengröße, Form oder deren Ursprung bezogen wird. Der Kavernen-Typ ist nur durch die Größe und „Moldic“, „Boring“ und Schrumpfung nach deren Herkunft definiert. Der „Vug“- und der Kanal-Typ und verschiedene untergeordnete Typen werden auf der Grundlage mehrerer Attribute komplexer erläutert. Die weiter spezialisierten Arten sind Variationen (physika-

lisch oder genetisch) der anderen Grundtypen. „Fenestral“, Bunker und Breccia bspw. sind Abwandlungen der interpartikulären Porosität [78]. Eine Übersicht der 15 Grundtypen findet sich in Abbildung 6. In der Werkstoffkunde treten im Wesentlichen die Porositätstypen interpartikulär, intrapartikulär, interkristallin, Bunker und Kanal auf.

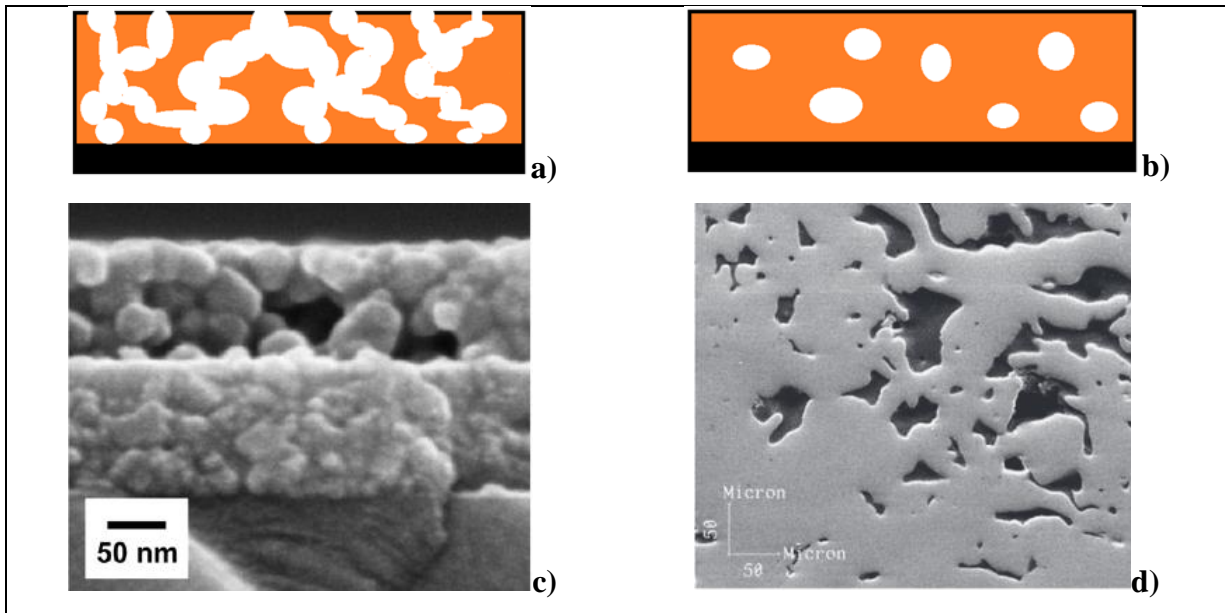


Abbildung 5: Darstellung der offenen Porosität a) schematisch und c) am Bsp. einer SEM-Querschnittsaufnahme von MgF_2 auf TiO_2 auf Borosilicatglas [79] sowie der geschlossenen Porosität b) schematisch und d) am Bsp. einer SEM-Querschnittsaufnahme einer porösen Titanbeschichtung für Implantate [80]

Die Einordnung poröser Materialien erfolgt nach dem Porentyp und der Porengröße. Poren werden nach ihrer Zugänglichkeit zur Umgebung klassifiziert (vgl. Definition von offener und geschlossener Porosität) [81].

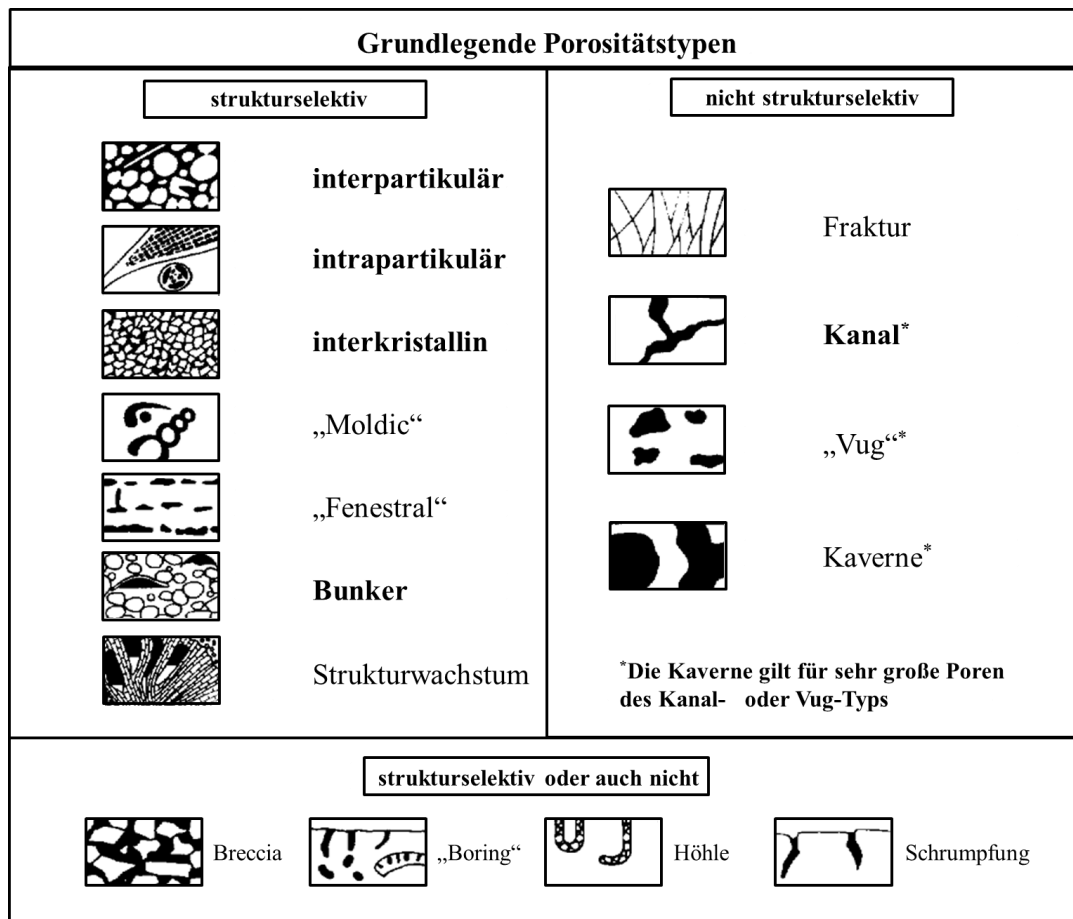


Abbildung 6: Geologische Klassifizierung von 15 Porositätstypen nach Choquette und Pray [78]

Abbildung 7 zeigt ein Schema der Porenklassifizierung nach IUPAC [82]. Die Poren, die mit der Umgebung in Kontakt stehen, werden als offene Poren bezeichnet, wie (b), (c), (d), (e) und (f). Sie sind erreichbar für Moleküle und Ionen der Umgebung. Sackgassensporen (b und f) besitzen lediglich eine Öffnung, Durchgangsporen (e) dagegen mindestens zwei. Geschlossene Poren (a) sind nicht mit der Umgebung verbunden. Folglich findet kein Austausch mit Molekülen der Umgebung statt, aber es wird z. B. das mechanische Verhalten des Materials beeinflusst [81]. Eine geschlossene Pore kann nicht von Helium bei 30 °C erreicht werden [83] oder es ist eine offene Pore, deren Öffnung kleiner als die Probenmolekülgröße ist. Poren werden zusätzlich nach ihrer Gestalt und Form klassifiziert: zylindrisch (c und f), kugelflaschenförmig (b), trichterförmig (d), schlitzförmig, rhomboedrisch, elliptisch oder quadratisch. Die Rauheit der äußeren Oberfläche (g) ist verschieden von der Porosität. Zur Unterscheidung gilt die einfache Annahme, dass eine raue Oberfläche nicht porös ist, es sei denn die Unregelmäßigkeiten sind tiefer als breit [82].

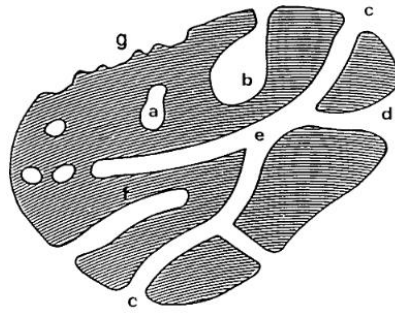


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Querschnittsaufnahme eines Festkörpers nach IUPAC [82]

Washburn unterteilt die Poren weiter und unterscheidet dabei nicht nur die Form der Pore sondern auch deren Ausrichtung zum System (vgl. Abbildung 8). Die Kanalpore tritt vertikal b_1 und horizontal b_2 mit verschiedenen geneigten Zwischenformen auf. Dazu gehören auch die Verbindungsporen, die zwischen den Teilchen einer Masse bestehen, die aus einzelnen Körnern besteht und in einfachem Kontakt miteinander sind. Ein einfaches Beispiel dafür ist ein Haufen Sandkörner. Die Sackgassenpore wird in drei Typen unterschieden: die aufrechte c_1 , die invertierte c_2 und die horizontale c_3 mit allen verschiedenen geneigten Zwischenformen. Im Gegensatz zur IUPAC-Definition beschreibt Washburn die Form der Schleifenpore (loop pore). Diese kann ebenfalls aufrecht d_1 , invertiert d_2 , horizontal und mit allen geneigten Zwischenformen auftreten. Die Taschenpore ist eine große Pore mit kleinen Öffnungen. Die Öffnungen können schmal e_1 und e_2 oder breit e_3 sein [77].

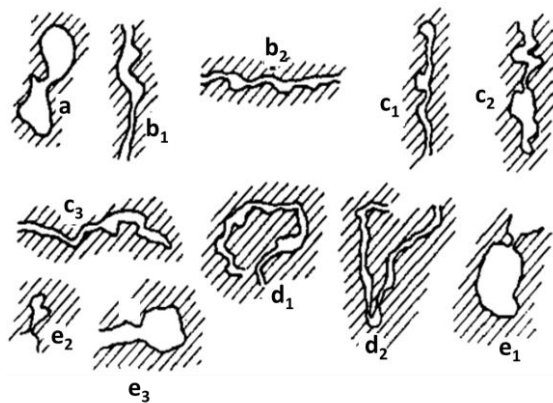


Abbildung 8: Porentypen nach Washburn [77]

Poröse Materialien der identischen Porosität reagieren durchaus verschieden auf gleiche Umgebungsbedingungen. Ein Grund dafür ist der unterschiedliche Porentyp. Ein weiterer ist die Größe der Pore selbst. In der Literatur finden sich zahlreiche Beschreibungen zur Kategorisierung der Porengrößen. In Tabelle 4 ist die von Zdravkov et al. zusammengefasste Klassifizierung dargestellt.

Tabelle 4: Klassifizierung der Porentypen nach Zdravkov [81]

	Klassifizierung	Zdravkov [81]	Kodikara [86]	Cheremskoj [85]	Dubin [84]	U- PAC [82]
Spezifizierte Porentypen, d [nm]	Makro-	> 50	$10^4 - 10^6$	> 2000	> 200 - 400	> 50
	Meso-	$50 > d > 3 - 3,2$	-	-	$200 - 400 > d > 3 - 3,2$	2 - 50
	Mikro-	$d = 1,2 - 1,4$	$1000 - 3 \cdot 10^4$	$2000 > d > 200$	$< 1,2 - 1,4$	0,4 - 2
	Supermikro-	$3 - 3,2 > d > 1,4$	25 - 1000	-	$3 - 3,2 > d > 1,2 - 1,4$	0,7 - 2
	Ultramikro-	$0,7 > d > 0,35$	$< 3 - 4$	$< 2 - 4$	-	$< 0,7$
	Submikro-	$1,2 > d > 0,7$	-	< 200	-	$< 0,4$
	Subultra- mikro-	$< 0,35$	-	-	-	-

Dubinins Klassifizierung ist für die Beschreibung von Katalysatoren geeignet. Sie wird grob in Makroporen > 50 nm, Mesoporen von $50 < d < 200$ nm und Mikroporen < 20 nm eingeteilt [87]. Unter Berücksichtigung von Adsorptionsmechanismen und Kapillareffekten hat Dubinin die Porentypen weiter unterteilt in Makroporen $d > 200 - 400$ nm, Mesoporen $3 - 3,2 < d < 200 - 400$, Mikroporen $d < 1,2 - 1,4$ nm und Supermikroporen $1,2 - 1,4 < d < 3 - 3,2$ [84]. Cheremskoj unterscheidet die Porentypen anhand von Kriterien, die der relativen Porengröße in grundlegenden Strukturelementen des porösen Materials entsprechen: Makroporen $d > 2000$ nm (Poren mit einer Größe, die wesentlich höher ist, als die Strukturgröße), Mikroporen $200 < d < 2000$ nm (Poren mit einer Größe im Bereich der Strukturgröße), Submikroporen $d < 200$ nm (Poren, die kleiner sind als Strukturpartikel) und Ultramikroporen $d < 2 - 4$ nm (innerhalb der Struktur) [85]. Kodikara nutzt bei der Einteilung der Porengrößen die Kategorien der grundlegenden Porositätstypen: intercluster (Makroporen von $10^4 - 10^6$ nm), Interaggregate (Mikroporen von $1000 - 3 \cdot 10^4$ nm), interpartikulär (Submikroporen von $25 - 1000$ nm) und intrapartikulär (Ultramikroporen mit $< 3 - 4$ nm) [86]. Auf dieser Literatur aufbauend, erstellten Zdravkov et al. eine ganzheitliche Klassifizierung [81].

2.3.2 Analyse poröser Materialien

Die Charakterisierung poröser Materialien kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Einige Methoden können lediglich die Porosität bestimmen, andere hingegen bestimmen die Porosität und die Porengröße. Die meisten Verfahren leiten die Porosität bzw. die Porengröße aus bekannten Eigenschaften einer idealen Struktur ab oder ermitteln diese durch Annahmen und Simulationen (indirekte Methode). Nur wenige Methoden liefern eine sofortige Messgröße (direkte Methode). Im Nachfolgenden werden die Methoden, die in dieser Arbeit zur Bestimmung von Porosität und Porengröße eingesetzt wurden, vorgestellt und weitere Methoden genannt.

Methoden zur Bestimmung der Porosität

Eine direkte Methode zur Bestimmung der Porosität ist die Gravimetrie. Zur Berechnung der Porosität wird die Dichte des abgeschiedenen Materials ermittelt. Dafür erfolgen zunächst die Bestimmung von Masse der Schicht m_{Schicht} und deren Schichtdicke d_{Schicht} sowie die beschichtete Fläche A_{Schicht} . Die Bestimmung der Dichte des porösen Materials ρ_p erfolgt nach

$$\rho_p = \frac{m_{Schicht}}{d_{Schicht} \cdot A_{Schicht}}. \quad (4)$$

Infolgedessen kann Gleichung (4) in Gleichung (3) eingesetzt und die Porosität errechnet werden.

Die Porosität kann indirekt über die spektroskopische Ellipsometrie ermittelt werden. Die Reflektion von linear polarisiertem Licht an einer ebenen Probenoberfläche führt zur Änderung des Polarisationszustandes. Die ellipsometrische Grundgleichung

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (5)$$

beschreibt diese Änderung durch das komplexe Amplitudenverhältnis ρ . Die Ellipsometrie erfasst die beiden ellipsometrischen Winkel, das Amplitudenverhältnis Ψ der Komponenten des elektrischen Feldvektors des reflektierten Lichtes parallel und senkrecht zur Einfallsebene und die Phasendifferenz Δ zwischen diesen beiden Komponenten [88]. Anhand eines geeigneten Modells zur Beschreibung der Schicht oder des Schichtsystems erfolgt die Erstellung einer Simulation, die an die realen Daten angenähert wird. Die Genauigkeit des Modells bestimmt die Exaktheit der Berechnung von Schichtdicke, Brechzahl und Extinktionskoeffizient. Die geringere Dichte der Schicht auf Grund ihrer Porosität geht mit einer Verringerung des Brechungsindex $n_{Schicht}$, im Vergleich zum theoretischen Bulkmaterial n_0 , einher. Dieser Effekt wird zur Berechnung der Porosität nach [89,90] verwendet, gemäß

$$P = \left(1 - \frac{(n_{Schicht}^2 - 1) \cdot (n_0^2 + 2)}{(n_{Schicht}^2 + 2) \cdot (n_0^2 - 1)} \right) \cdot 100 \%. \quad (6)$$

Ohne besondere Präparation oder Schichtabtragungstechniken erlaubt die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (Rutherford Backscattering Spectrometry; RBS) die Analyse oberflächennaher Schichten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung. Im Folgenden sollen nur die wesentlichen Grundlagen und die Bestimmung der Porosität aus den Analysen beschrieben werden, eine ausführliche Beschreibung der theoretischen und experimentellen Grundlagen ist in Referenz [91] zu finden. Das Grundprinzip der RBS beruht auf der Erfassung der Energieverteilung zurückgestreuter Ionen. Die zu analysierende Probe wird mit einem monoenergetischen Strahl leichter Ionen (H^+ , He^+) mit der Energie E_0 , die zwischen 100 keV und einigen MeV liegt, beschossen. Zwischen den ankommenden Ionen und den Atomen der Probe

kommt es zu elastischen Stoßprozessen, infolgedessen werden die Ionen unter definiertem Winkel zurückgestreut. Der Stoß führt zu einem Energieverlust des unter dem Winkel Θ zurückgestreuten Ions E_B , der gemäß

$$E_B = k \cdot E_0 \quad (7)$$

berechnet wird. Aus Impuls- und Energieerhaltungsgesetz ergibt sich der kinematische Faktor k gemäß

$$k = \left[\frac{\cos(\Theta) + \sqrt{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2 - \sin^2(\Theta)}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right]^2, \quad (8)$$

dabei ist m_1 die Projektilmasse und m_2 die Masse der Probenatome. Kanten in der Ausbeute bei Energien von 792 keV und 508 keV resultieren von zurückgestreuten $^4\text{He}^+$ -Ionen (1,4 MeV und $\Theta = 170^\circ$) mit Silicium- und Sauerstoff-Atomen. Diese Werte markieren im Energiespektrum der zurückgestreuten He^+ -Ionen die Oberfläche der SiO_{2-x} -Schicht (vgl. Abbildung 9). Bei Kernstößen in einer bestimmten Tiefe der Schicht (auch im Substrat) erfahren die Projektile zusätzliche Energieverluste durch elektronische Abbremsung vor und nach dem Stoß. In Oberflächennähe ($d_{\text{Schicht}} < 500 \text{ nm}$) und unter Vernachlässigung der Energieabhängigkeit des elektronischen Bremsquerschnittes ergibt sich die vom Detektor erfasste Energie E_B eines aus der Tiefe d_{RBS} zurückgestreuten Ions nach [92]

$$E_B = k \cdot E_0 - \left[\frac{k}{\cos\Phi_1} \left(\frac{dE}{ds} \right)_{in} + \frac{1}{\cos\Phi_2} \left(\frac{dE}{ds} \right)_{out} \right] \cdot d_{\text{RBS}}, \quad (9)$$

dabei sind $(dE/ds)_{in}$ der spezifische Energieverlust der unter dem Winkel Φ_1 bzgl. der Probennormalen eingeschossenen Ionen und $(dE/ds)_{out}$ der spezifische Energieverlust der unter dem Winkel Φ_2 bzgl. der Probennormalen austretenden Ionen. Mit Hilfe der Anzahl der eingeschossenen Ionen n , dem differentiellen Rutherford-Streuquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)$ (tabellierte Werte in [91]) und der atomaren Dichte einer Komponente i N_i kann die Ausbeute dY_i der von den Atomen der Komponente i aus einem Tiefenbereich Δd_{RBS} zurückgestreuten und von einem Detektor mit dem Raumwinkel $\Delta\Omega$ erfassten Ionen gemäß

$$dY_i = n \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega N_i \Delta d_{RBS} \quad (10)$$

berechnet werden [92]. Der differentielle Rutherford-Streuquerschnitt ist proportional zum Quadrat des streuenden Probenatoms. Das führt zu einer erhöhten Ausbeute der an schweren Atomen rückgestreuten Ionen. Schwere Atome lassen sich besser nachweisen. Unabhängige Messungen der Schichtdicke d_{Schicht} (z. B. über Profilometrie oder Ellipsometrie) können genutzt werden, um die Porosität *via* RBS Untersuchungen über die einfache Beziehung

$$P = \left(1 - \frac{d_{RBS}}{d_{\text{Schicht}}} \right) \cdot 100 \% \quad (11)$$

zu ermitteln [93].

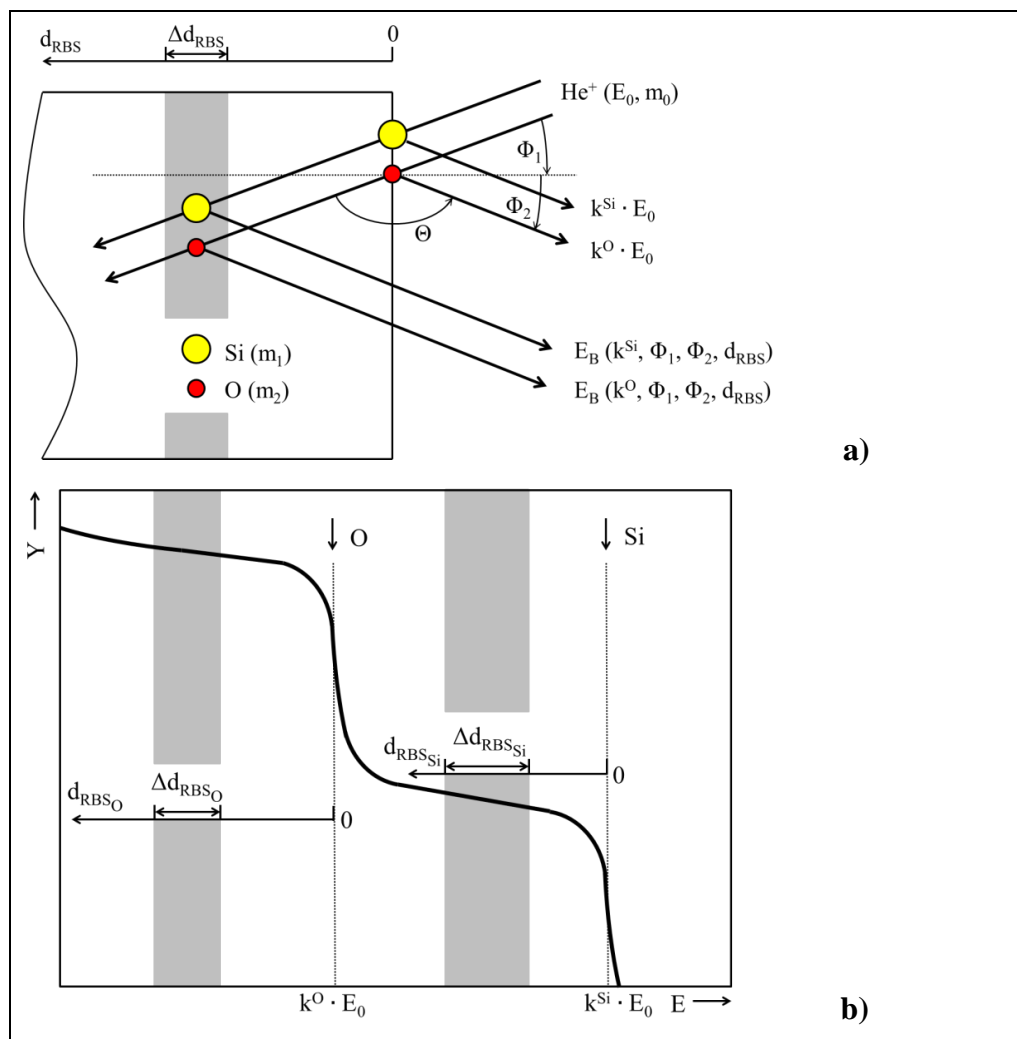


Abbildung 9: RBS a) Prinzipdarstellung zur Entstehung der b) Energiespektren der an SiO_{2-x} rückgestreuten $^4\text{He}^+$ -Ionen modifiziert nach Heft [92]

Methoden zur Bestimmung von Porosität und Porengröße

Eine direkte Methode zur Bestimmung der Porosität und der Porengröße ist die Stereologie. Sie basiert auf der Charakterisierung von Bruchkanten oder Querschnitten der Probenkörper. Eine wesentliche Anforderung ist die Präparation eines ebenen Querschnitts für eine Untersuchung mittels optischer oder Elektronenmikroskopie. Eine einfache Methode zur Herstellung eines Querschnittes ist das Brechen der Probe unter Voraussetzung, dass die zu untersuchende Struktur durch das Brechen nicht verändert wird. Eine schonendere Methode ist die Herstellung einer Lamelle mittels fokussierten Ionenstrahls (focused ion beam, FIB). Für die Präparation kann bei fragilen bzw. porösen Strukturen die Oberfläche durch das Aufbringen einer Platinschicht geschützt werden. Ein an der Oberfläche adsorbierter organischer Platinkomplex (bspw. Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin MeCpPtMe_3) spaltet durch Einwirkung des Strahls seine flüchtigen Bestandteile ab. Der nichtflüchtige Teil, das Platin, verbleibt an der Oberfläche als Schutzschicht. Ionen besitzen im Vergleich zu Elektronen eine wesentlich höhere Masse. Die Wechselwirkung eines Ionenstrahls mit der Oberfläche, bzw. dem Platinkomplex, ist deutlich stärker als die Wechselwirkung eines Elektronenstrahls (elastischer Stoß). Durch den höheren Energieeintrag des Ionenstrahls kann die Platinabscheidung zu einer Schädigung der porösen Struktur führen. Um dies zu verhindern, erfolgt zunächst die Abscheidung einer Platinschutzschicht über einen Elektronenstrahl und anschließend eine weitere Deckschicht mittels Ionenstrahl. Zur Präparation der Lamelle wird der mittels Platin geschützte Bereich aus der Probe über einen Ionenstrahl (Gallium) herausgeschnitten. Die Lamelle wird anschließend weiter ausgedünnt, bis sie mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (scanning transmission electron microscopy, STEM) oder der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht werden kann.

Die Gasadsorption ermöglicht die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen nach der Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET). Bei der BET-Methode wird die Menge an adsorbiertem Gas, zumeist Stickstoff oder Krypton, auf der Probenoberfläche innerhalb eines abgeschlossenen Systems bestimmt. Eine Verringerung des Druckes im System führt zur Desorption von Gas. Hieraus lässt sich eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme bestimmen. Aus der Adsorptionsmolalität γ und dem Relativdruck p/p_0 erfolgt die Berechnung der Moleküle in einer Monoschicht (Monoschichtkapazität γ_m) auf der Feststoffoberfläche auf Grundlage der BET-Gleichung

$$\frac{p}{\gamma \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{\gamma_m \cdot C} + \frac{C-1}{\gamma_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad , \quad (12)$$

dabei ist C eine Konstante, die von der Isothermenform abhängig ist und die Adsorptionsenergie der ersten Adsorptionsschicht beinhaltet. Zur Berechnung wird $p/(\gamma \cdot (p_0 - p))$ über p/p_0 aufgetragen. Der Linearitätsbereich des BET-Diagramms ist auf einen eingeschränkten Teil der Isotherme begrenzt, dieser liegt typischerweise zwischen 0,05 und 0,3. γ ergibt sich aus der adsorbierten Stoffmenge N der Avogadro-Konstante N_A und der Masse des Adsorbens m_{ads} nach

$$\gamma = \frac{N}{N_A \cdot m_{ads}}. \quad (13)$$

Die spezifische Oberfläche A_{BET} ergibt sich aus γ_m , N_A und dem Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls a_m gemäß [82]

$$A_{BET} = \gamma_m \cdot N_A \cdot a_m. \quad (14)$$

Aus dem Gesamtporenvolumen poröser Festkörper V_P , der spezifischen Oberfläche und unter Annahme einer zylindrischen Porengeometrie kann der mittlere Porenradius r_P über

$$r_P = \frac{2 V_P}{A_{BET}}, \quad (15)$$

berechnet werden [94]. Dies ist nur möglich, wenn die Poren mit flüssigem Adsorptiv gefüllt werden können und der relative Druck nahe 1 ($0,95 \leq p/p_0 \leq 1$) ist. In diesem Druckbereich und bei einer Temperatur von -196°C (77 K) ist Krypton fest. Aus diesem Grund ist die Krypton-BET nicht zur Porengrößenbestimmung, aber zur Bestimmung sehr kleiner spezifischer Oberflächen geeignet. Stickstoff erfüllt diese Voraussetzungen. Das Gesamtporenvolumen errechnet sich bei der Stickstoff-BET nach

$$V_P = \frac{p_a V_{ads} V_m}{R T}, \quad (16)$$

dabei sind p_a der Umgebungsdruck und T die Umgebungstemperatur, V_{ads} das Volumen des adsorbierten Stickstoffs, V_m das molare Volumen des flüssigen Adsorptivs ($34,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für N_2) und R die universelle Gaskonstante [94].

Die ellipsometrische Porosimetrie ermöglicht die Bestimmung der Porosität und der Porenverteilung dünner Schichten [95]. Die Untersuchungsmethode ist eine Modifizierung der spektroskopischen Ellipsometrie, bei der die Analysen unter definierter relativer Luftfeuchte durchgeführt werden [96]. Für die Gültigkeit dieser Methode sind ungefüllte Poren der Schicht bei einer relativen Luftfeuchte von 0 % und vollständig mit dem Sorbtiv gefüllte Poren bei 100 % vorausgesetzt. Die Lorentz-Lorenz-Gleichung

$$P = \left(\frac{\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} - \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}}{\frac{n_{\text{Sorbktiv}}^2-1}{n_{\text{Sorbktiv}}^2+2}} \right) \cdot 100 \% \quad (17)$$

eignet sich zur Bestimmung der Porosität, dabei sind n_1 und n_2 die Brechzahlen bei vollständig leeren und vollständig gefüllten Poren und n_{Sorbktiv} die Brechzahl des Sorbtivs [97]. Der Vorteil an der Methode ist der Einsatz ohne Kenntnis des Brechungsindex des Gerüstmaterials [98]. Da die relative Luftfeuchte zyklisch variiert wird (von 0 % auf 100 % und zurück auf 0 % - entspricht einem Zyklus), kommt es durch Auftreten von Kondensation und Desorption zu Kapillarprozessen, die sich durch eine Hystereseschleife auszeichnen. Die Hystereseschleife entsteht durch die Änderung des Krümmungsradius des Meniskus der kondensierenden Flüssigkeit als Ergebnis der Adsorption und Desorption [99]. Das Adsorptiv kondensiert in den Poren, auch wenn der Dampfdruck p niedriger ist als der Gleichgewichtsdruck einer flachen Flüssigkeitsoberfläche p_{FO} . Die Abhängigkeit des relativen Drucks p/p_{FO} von der Meniskuskrümmung wird durch die Kelvin-Gleichung beschrieben

$$\frac{1}{r_k} = - \frac{RT \cos \theta}{f \sigma V_m} \ln \left(\frac{p}{p_{\text{FO}}} \right), \quad (18)$$

dabei sind r_k der Kelvinradius [100], θ der Benetzungswinkel des Adsorptivs, σ die Oberflächenspannung, V_m das molare Volumen des flüssigen Adsorptivs und f ein Faktor zur Beschreibung der Porenform ($f=1$ für schlitzförmige und $f=2$ für zylindrische Poren) [101]. Der Porenradius einer zylindrischen Pore kann dann nach

$$r_p = r_k + t_p \quad (19)$$

berechnet werden, wobei t_p die Dicke der an den Porenwänden adsorbierten Schicht ist. Werte von t_p werden aus den Daten für die Adsorption desselben Adsorptivs an einer nichtporösen Probe mit einer ähnlichen Oberfläche erhalten und durch die BET-Gleichung

$$t_p = \frac{d_0 CK \cdot \left(\frac{p}{p_{FO}}\right)}{\left[1 - K \left(\frac{p}{p_{FO}}\right)\right] \cdot \left[1 + K (C-1) \left(\frac{p}{p_{FO}}\right)\right]} \quad (20)$$

definiert, wobei d_0 die Dicke eines Monolayers, C die BET-Konstante und K ein Koeffizient ist, der die Anforderung $t_p \leq 5-6$ Monolagen bei $p = p_{FO}$ erfüllt. Die BET-Konstante ergibt sich aus

$$C = e^{\frac{q_1 - q_L}{RT}}, \quad (21)$$

dabei sind q_1 und q_L die Adsorptionswärme in der ersten Monoschicht und die molare Kondensationswärme [102]. Für eine schlitzförmige Pore ergibt sich der Durchmesser nach [82]

$$d_p = r_k + 2t_p. \quad (22)$$

Weitere Methoden

Eine Methode zur Bestimmung der Porosität ist die Röntgenreflektometrie (x-ray reflectometry, XRR), bei der Röntgenstrahlen auf einer spiegelnden Probe reflektiert und anschließend detektiert werden. Die XRR ist unabhängig vom kristallinen oder nicht kristallinen Zustand der Schicht. Die Fresnel-Gleichungen beschreiben das Reflexionsverhalten. Zur Bestimmung der Schichtdicke wird die Totalreflexion und das Eindringvermögen der energiereichen Röntgenstrahlung ausgenutzt. Nach Überschreiten eines kritischen Winkels tritt im Messspektrum ein Intensitätsverlust auf, der Röntgenstrahl dringt in die Schicht. Ein Teil des Strahls wird an der Schichtoberfläche reflektiert und der andere Teil an der Grenzfläche Schicht/Substrat. Auf Grund des entstehenden Phasenunterschiedes interferieren Oberflächen- und Grenzflächenreflexionsstrahl miteinander, was sich durch das Ausbilden von Intensitätsminima und -maxima auszeichnet [103]. Die Schichtdicke, -rauheit und -dichte werden aus einer geeigneten Simulation, die an die Messdaten angefügt wird, erhalten. Die so erhaltene Dichte kann anschließend in Formel (3) eingesetzt und die Porosität berechnet werden. M.

Wormington und C. Russell [104] oder Windover et al. [105] demonstrierten XRR Messungen an Anwendungen für dielektrische Zwischenschichten.

Bei der Strahlungsstreuung an Festkörpern können Streulängenunterschiede auftreten. Diese entstehen, wenn die Distanzen zwischen den Atomen größer als die normalen Atomabstände sind. Durch Untersuchungen der Winkelverteilung der gestreuten Intensität kann auf die Porosität und die Poren in Feststoffen rückgeschlossen werden. In Abhängigkeit von der eingesetzten Wellenlänge (Licht, Röntgenstrahlung, Neutronen) kann eine entsprechende räumliche Auflösung von Dichteschwankungen oder Inhomogenität (Poren) bestimmt werden [82]. Die Untersuchung poröser Siliciumdioxidschichten mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (grazing incidence small angle x-ray scattering, GISAXS) erfolgte durch Jousseume et al. [106] und Dourdain et al. [107].

Die lasergenerierte Oberflächenakustikwellen-Technik (laser-generated surface acoustic wave, LSAW) nutzt die Intensität gepulster Laser (bspw. Nd:YAG Laser) mit einem bestimmten Wert aus, so dass eine lokale Dehnung der Probe und folglich eine elastische Welle hauptsächlich durch die lokale thermische Ausdehnung während des Temperaturanstieges verursacht wird. Die Ausdehnung liegt innerhalb der Elastizitätsgrenze der Probe. Zwei Methoden finden bei der LSAW-Detektion Anwendung, die in optische (Interferometrie, Doppler-Effekt und Lichtablenkung) und nicht optische (piezoelektrische Wandler) Methoden unterteilt werden [108]. Eine Fourier-Transformation der in einem Zeitbereich gemessenen Impulsform ergibt ein Frequenzspektrum des SAW-Impulses. Die Phasengeschwindigkeit und die Dämpfung des Oberflächenwellenimpulses ergeben sich frequenzabhängig aus der Erfassung von zwei Signalen mit unterschiedlichen Abständen von Quelle zur Probe. Bei dünnen Schichten treten nichtlineare Dispersionskurven auf und durch eine Simulation können bis zu vier Schichteigenschaften (Schichtdicke, Dichte, Elastizitätsmodul und Poissonzahl) durch eine Anpassung eines theoretischen Modells an die experimentellen Daten berechnet werden [109]. Flannery et al. demonstrierten die Bestimmung der Porosität von Aerogelen mit Hilfe der LSAW [110].

Weitere Methoden umfassen z. B. die Pycnometrie, Kalorimetrie oder die Grenzflächenkrümmung [82].

2.4 Grundlagen der statistischen Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung (design of experiments, DoE) ist ein Werkzeug zur Bestimmung system- oder prozessrelevanter Parameter oder Einflussgrößen (Faktoren) auf davon abhängige Funktionen oder Zielgrößen. Mit einer möglichst kleinen aber ausreichenden Anzahl an Versuchen erfolgt die Bestimmung der Parameter bzw. Einflussgrößen. Die statistische Versuchsplanung umfasst drei Anwendungsgebiete: das Screening, die Optimierung und den Stabilitätstest (Qualität durch Design). Im Screening werden die entscheidenden Einflussgrößen identifiziert, die für die Einstellung einer Eigenschaft signifikant verantwortlich sind. Die Porosität bspw. ist von den eingestellten Beschichtungsparametern (wie z. B. Verfahrensgeschwindigkeit oder Durchlaufanzahl) erhöhend (positiv), verringern (negativ) oder gar nicht beeinflusst. Eine Optimierung erfolgt zur Verstärkung eines gewünschten Effektes, einer bestimmten Wirkung oder einer erforderlichen Eigenschaft (Zielgröße). Beim Stabilitätstest muss ein Prozess- oder Parameterfenster gefunden werden, innerhalb dessen die Einflussgrößen variiert werden können, ohne dass eine signifikante Änderung der Zielgröße eintritt.

Versuche und Experimente zeichnen sich in der Regel durch die Variation eines Parameters und das Festhalten der restlichen Einflussgrößen aus. Der Einfluss eines Parameters sollte unabhängig von den Einstellungen der anderen Faktoren sein, praktisch beeinflussen sich die Faktoren aber gegenseitig. Bei der statistischen Versuchsplanung entsteht durch die Wahl der Faktorstufen ein Faktorraum, in dem jeder Faktor unterschiedliche Einstellungen bei verschiedenen Randbedingungen einnimmt. Die Faktorstufen müssen reproduzierbar eingestellt werden können und beinhalten mindestens zwei festgelegte Einstellungen (bspw. Min, - oder 0 und Max, + oder 1). Die Wahl der Stufengröße beeinflusst die Stärke des Effektes, dabei können zu klein oder zu groß gewählte Abstände die Erfassung des Effektes erschweren (vgl. Abbildung 10) [6].

Zur Durchführung der Experimente werden in Abhängigkeit von der Anzahl an Faktoren vollfaktorielle oder teilfaktorielle Versuchspläne erstellt. Im vollfaktoriellen Versuchsplan werden alle Kombinationen der Faktoren (Min und Max, aber auch geeignete Zwischenstufen) untersucht. Die Anzahl der nötigen Versuche n_V ergibt sich aus der Zahl der Faktoren n_F und der Anzahl der Stufen n_S nach [111]

$$n_V = n_S^{n_F} . \quad (23)$$

Bei drei Faktoren auf drei Stufen (Min, (Max-Min)/2 = Z und Max) ergibt sich ein n_V von 27. Mit steigender Faktorenanzahl potenziert sich der experimentelle Aufwand. Bereits bei sieben Faktoren auf zwei Stufen müssen $2^7 = 128$ Experimente durchgeführt werden. In der Praxis findet die Reduzierung der Versuchspläne durch sinnvolle Streichung von Experimenten Anwendung. Teilfaktorielle Versuchspläne verzichten auf die Wechselwirkung höherer Ordnungen, dabei wird in der Regel $n_s = 2$ (Min und Max) gesetzt und die Versuche um den Wert j gemäß

$$n_V = 2^{n_F - j} \quad (24)$$

reduziert. Ein Verlust der gewünschten statistischen Eigenschaften muss ausgeschlossen werden. Eine Reduzierung um $j = 1$ ist ab fünf Faktoren, um $j = 2$ ab acht Faktoren und um $j = 3$ ab zehn Faktoren sinnvoll.

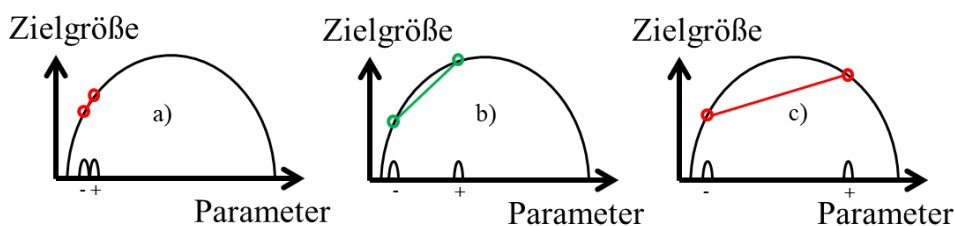


Abbildung 10: Einfluss der Faktorstufe auf die Erfassung von Unterschieden der Zielgröße mit a) zu kleinem, b) optimalem und c) zu großem Faktorstufenabstand

Im DoE gibt es drei Grundkonzepte: Randomisierung, Wiederholung und Blockbildung. Nach Erstellung des Versuchsplanes kann eine Randomisierung (zufällige Reihenfolge) der Versuchsreihenfolge sinnvoll sein, sie ist aber nicht zwingend erforderlich. Das Durchführen von Experimenten in zufälliger Abfolge schützt vor systematischen Fehlern während der Versuchsdauer. Wiederholungen der Experimente erhöhen die Genauigkeit. Die Blockbildung schützt gegen Falsifizierung der Ergebnisse durch systematische Veränderungen der Versuchsumgebung.

Am Beispiel eines 2^3 Versuchsplans soll die Auswertung erläutert werden. Abbildung 11 zeigt einen einfachen Versuchsplan mit drei Faktoren F, G, und H auf zwei Stufen (0 und 1). Die Eckpunkte repräsentieren die einzelnen Versuche y_i des Versuchsplans. Die Kombinationen FG, FH, GH und FGH entsprechen den Wechselwirkungen der einzelnen Faktoren miteinander. Der Effekt E_i beschreibt die Auswirkung eines Faktors oder einer Wechselwirkung i und wird beispielhaft am Faktor F wie folgt berechnet [111]

$$E_F = \frac{\sum y_{Max}}{\binom{n_V}{2}} - \frac{\sum y_{Min}}{\binom{n_V}{2}} = \frac{y_1 + y_3 + y_5 + y_7}{4} - \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{4}. \quad (25)$$

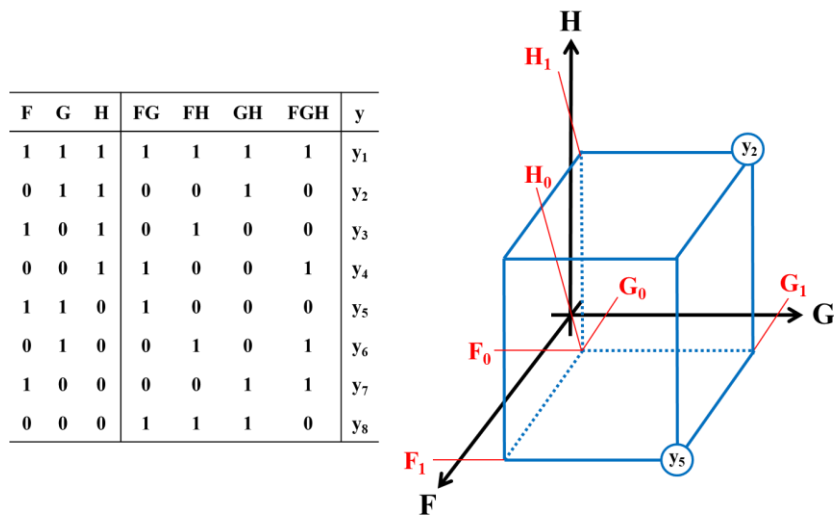


Abbildung 11: 2^3 Versuchsplan mit den Faktoren F, G, H und graphischer Faktorraum, an dem die Eckpunkte die Versuche y_i darstellen

Eine Wechselwirkung entsteht aus dem Produkt der Faktoren und kann auf gleicher (1) oder ungleicher (0) Stufe stehen und stellt die Wirkung der Randbedingungen (Abweichung des Effektes) dar. Die Wirkung der Faktoren auf die Zielgröße y berechnet sich aus der Summe der Haupt- und Wechselwirkungseffekte. Mit Hilfe von Hypothesentests werden scheinbare Effekte, die durch zufällige Streuungen auftreten und die Auswertung erschweren, von wahren unterschieden. Für die Auswertung finden verschiedene Möglichkeiten Anwendung. Ein statistisches Werkzeug ist die Varianzanalyse (analysis of variance, ANOVA), bei der von einer Gesamtvarianz Teilvarianzen der einzelnen Faktoren berechnet und mit einem Erwartungswert verglichen werden. Sind die Teilvarianzen über dem Erwartungswert, liegt ein wahrer Effekt vor. Gleichzeitig erfolgt die Berechnung einer Irrtumswahrscheinlichkeit ($< 0,05$ entspricht wahrem Effekt). Die Auswertung mittels Half-Normal-Plot (Quantildiagramm der Residuen) ist unter der Annahme, dass die Effekte normalverteilt sind, möglich. Die Effekte ordnen sich in einem Wahrscheinlichkeitsnetz entlang einer Geraden an. Wahre Effekte liegen außerhalb der Geraden. Das Pareto-Diagramm dient als graphische Darstellung und bildet einen Quotienten aus Effektwert und Standardabweichung. Bei Überschreitung der Signifikanz (5 %) liegt ein wahrer Effekt vor [6]. Zudem kann der Einfluss (Min oder Max des Faktors oder der Wechselwirkung) auf die Zielgröße aus dem Pareto-Diagramm abgelesen werden. Weitere Möglichkeiten sind das Haupteffekt- und Wechselwirkungsdiagramm sowie das Höhenliniendiagramm.

3 Experimentelles

3.1 Schichtabscheidung mittels Flammenpyrolyse

3.1.1 Die Beschichtungsanlage

Die flammenpyrolytischen Abscheidungen der Dünnschichten erfolgten an einer Laboranlage. Zur Prozesskontrolle der Volumenströme von Propan als Brenngas und Druckluft fand eine Gassteuerung 50 MD-1B der Firma Sura Instruments GmbH Anwendung. Die Gassteuerung nutzt Gasdrücke von 0,8 bis 4,8 L min⁻¹ mit einer Skala von 0,2 L min⁻¹-Schritten und Volumenströmen für Luft von 10 bis 100 L min⁻¹ mit einer Skala von 5 L min⁻¹-Schritten. Die Einstellung der Durchflussmengen erfolgte mittels Rotameter.

Für die Zudosierung des schichtbildenden Materials in den Prozessgasvolumenstrom (Propan und Druckluft) wurde ein Aerosolgenerator ATM 220 der Firma Topas GmbH eingesetzt. Zur Erzeugung des Aerosols aus einer Flüssigkeit wurde Druckluft verwendet. Der Vordruck lässt sich am Aerosolgenerator stufenlos von 0,2 bis 6 bar einstellen. Der Aerosolgenerator arbeitet als Zweistoffdüse nach dem Injektor-Prinzip. Durch den eingestellten Vordruck saugt die Druckluft über das Venturiprinzip den Precursor aus einem Vorratsgefäß und versprüht diesen über eine Düse auf ein Prallblech. Größere Partikel fallen zurück ins Vorratsgefäß und kleinere Partikel werden mit dem Precursorvolumenstrom Q_{Prec} abtransportiert. Der Düsendurchmesser lässt sich zwischen 0,3, 0,5 und 1,1 mm variieren. Prinzipiell erlaubt der ATM 220 den Umbau zur Zweistoffdüse im Laskin Modus. Dieses Prinzip fand in dieser Arbeit aber keine Anwendung.

Der eingesetzte Brenner B1-100 der Firma Arcotec GmbH besitzt eine Brennerbreite l_{Bb} von 100 mm und eine Brennertiefe l_{Bt} von 10 mm. Der Brenner-Substrat-Abstand lässt sich über ein Stellrad stufenlos anpassen.

Die Steuerung des Transportsystems erfolgte mit einem Pop 22 der Firma Parker Hannifin GmbH & Co. KG. Das Transportsystem erlaubt Verfahrensgeschwindigkeiten von 1 bis 600 mm s⁻¹, eine Durchlaufanzahl von bis zu 999 Durchläufen, die Einstellung des Start- und Endpunktes des Substrathalters vor und nach dem Brenner sowie Haltezeiten vor und nach dem Brenner von bis zu 10 s. Die Substrate befanden sich auf einer Heizplatte PR 5-3T (Substrathalter) der Firma Harry Gestigkeit GmbH. Die Kontrolle der Substrattemperatur wird

über ein Thermoelement des Typs K, das unterhalb der Substratauflagefläche positioniert war, überprüft. Die Temperatur kann auf bis zu 600 °C eingestellt werden.

3.1.2 Substrate und deren Präparation

Als Substrate kamen Teilstücke von einseitig polierten Silicium-Wafern (100-Orientierung) ca. 9 cm², 4 mm dickes Floatglas (Luftseite), 1 mm einseitig beschichtetes Indium-Zinn-Oxid-Glas (ITO; adafruit Industries) und runde Deckgläser (1,4 mm Durchmesser) zum Einsatz. Alle Substrate wurden vor der Beschichtung für 10 min in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit ölfreier Druckluft getrocknet.

3.1.3 Erzeugung poröser Siliciumoxidschichten

Zur Herstellung der porösen Siliciumoxidschichten wurde Hexamethyldisiloxan (HMDSO, 99 % Merck KGaA) verwendet. Die Ermittlung der zur Einstellung der Porosität variierten Parameter erfolgte nach einem 2⁴ vollfaktoriellen Versuchsplan mit zwei Blöcken, zwei zusätzlichen Zentrumsunkten und randomisiert. Nach der Beschichtung der Silicium-Wafer erfolgte ein zusätzlicher Reinigungsschritt in Isopropanol für 10 min im Ultraschallbad, um nichthaftfeste Partikel zu entfernen. Die Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Beschichtungsparameter zur Herstellung der porösen Siliciumoxidschichten mit konstanten und variierten Parametern des 2⁴ Versuchsplanes mit Zentrumsunkt

	Parameter	Einstellwert
konstant	Volumenstrom Propan Q_{Propan} [L min ⁻¹]	3,6
	Volumenstrom Luft Q_{Luft} [L min ⁻¹]	70
	Substrattemperatur [°C]	25
	Düsendurchmesser des ATM [mm]	0,3
variiert	Vordruck am ATM p_{ATM} [bar]	1, 3, 5
	Brenner-Substrat-Abstand d_{BS} [mm]	10, 25, 40
	Durchlaufanzahl n_{BP} [-]	2, 4, 6
	Verfahrgeschwindigkeit v [mm s ⁻¹]	50, 125, 200

Die Erstellung und Auswertung des Versuchsplanes erfolgte mit der Software statgraphics centurion xvii (Statpoint Technologies Inc.).

3.1.4 Funktionalisierung mit Manganoxid

Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat (96 %, Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH Riedel-de Haën) wurde zur Erzeugung der Manganoxidschichten eingesetzt. Für die Herstellung einer 0,2 M Lösung wurden 5,02 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 33 mL destilliertem Wasser gelöst und mit 67 mL Isopropanol gemischt. In Tabelle 6 sind die konstanten und variierten Parameter zur Abscheidung der Manganoxiddünnschichten auf Si-Wafer, ITO-Glas, Deckgläser und Floatglas dargestellt.

Tabelle 6: Beschichtungsparameter zur Herstellung von Manganoxidfilmen unterschiedlicher Oxidationsstufen

	Parameter	Einstellwert
konstant	Vordruck am ATM p_{ATM} [bar]	3
	Verfahrgeschwindigkeit v [mm s^{-1}]	50
	Düsendurchmesser des ATM [mm]	0,3
variiert	Volumenstrom Propan Q_{Propan} [L min^{-1}]	3,2, 4,2
	Volumenstrom Luft Q_{Luft} [L min^{-1}]	60, 80
	Brenner-Substrat-Abstand d_{BS} [mm]	5, 25
	Durchlaufanzahl n_{BP} [-]	20, 50, 100
	Substrattemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	25, 400

3.1.5 Funktionalisierung mit Gold

Zur Abscheidung der reinen Gold und der Gold-dotierten Siliciumoxidschichten kamen die Komplexe $[\text{AuO}_2\text{CH}_2\text{OMe}(\text{PR}_3)]$ (**1** bzw. **4**, $\text{R} = \text{Et}$; **2** bzw. **5**, $\text{R} = \text{tBu}$) und $[\text{Au}(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{=S}))_2][\text{SO}_3\text{Me}]$ (**3** bzw. **6**) zum Einsatz, die von der TU Chemnitz synthetisiert wurden [112]. Zur Abscheidung wurden folgende Parameter konstant gehalten: Q_{Propan} $3,6 \text{ L min}^{-1}$, Q_{Luft} 70 L min^{-1} , Precursorkonzentration 0,06 M, Brenner-Substrat-Abstand von 20 mm, Verfahrgeschwindigkeit 50 mm s^{-1} und die Substrattemperatur 20°C . Die reinen

Goldschichten (**1, 2, 3**) wurden ohne Zugabe von HMDSO mit 6 Durchläufen n_{BP} appliziert, wobei **1** und **2** über einen ATM 220 und **3** über ein Düse-Pumpen-System gefördert wurde. Die Schichten **4, 5** und **6** erfolgten unter Zugabe von HMDSO (für **4** und **5** über Düse-Pumpe-System und für **6** über einen ATM 220) bei 4 Durchläufen und zwei weiteren Durchläufen ohne HMDSO. Tabelle 7 zeigt die Parameterkombinationen.

Tabelle 7: Beschichtungsparameter zur Herstellung von Goldschichten und Gold-dotierten Siliciumoxidschichten

Parameter	1, 2, 4, 5	3, 6
Volumenstrom Propan Q_{Propan} [L min ⁻¹]	3,6	
Volumenstrom Luft Q_{Luft} [L min ⁻¹]	70	
Precursorkonzentration [mol L ⁻¹]	0,06	
Brenner-Substrat-Abstand d_{BS} [mm]	20	
Verfahrgeschwindigkeit v [mm s ⁻¹]	50	
Substrattemperatur [°C]	20	
Durchlaufanzahl n_{BP} [-]	6; nur die Goldprecursoren für die Proben 1, 2, 3 und 4; in Kombination von HMDSO und den Komple- xen und; 2; nur die Komplexe für die Proben 4, 5 und 6	
Volumenstrom HMDSO Q_{Prec} [L min ⁻¹]	0,23 Düse-Pumpe	0,61 ATM 220
Dosiereinheit und eingestellte Werte für die Goldabscheidung	ATM 220 (0,3 mm; 3 bar)	Düse-Pumpe (1,5 mL min ⁻¹)

3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdickenmessungen erfolgten mit einem Alpha Step D-600 Profilometer der Firma KLA-Tencor Corporation. Um die Schichtdickenmessungen unabhängig von den anderen Messmethoden durchführen zu können, wurden von jedem Versuch des Versuchsplans zwei Proben simultan beschichtet (gilt nur für die porösen SiO_{2-x}-Schichten). Die zweite Probe war

halbseitig mit einem Stück Si-Wafer abgedeckt, so dass eine Schichtstufe für die Dickenmessung erzeugt wurde.

3.2.2 Gravimetrie

Die Gravimetrie wurde zur Bestimmung der Porosität eingesetzt. Eine konstante Dichte des Materials muss für die Gültigkeit dieser Methode vorausgesetzt sein. Mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) (siehe Kapitel 2.3.1 und 2.3.2) wurde die Porosität ermittelt. Die Dichte des Bulkmaterials ρ_0 kann Tabelle 2 (siehe Kapitel 2.2.1) entnommen werden und entspricht $2,2 \text{ g cm}^{-3}$. Die Masse der Schicht m_{Schicht} ergibt sich aus der Differenz der Masse $m_{\text{Sub+Schicht}}$ nach und der Masse m_{Substrat} vor der Beschichtung. Zur Bestimmung der Massen wurden die Proben mit einer Ultramikrowaage SC2 der Firma Sartorius AG (Genauigkeit 0,01 mg) gewogen. m_{Substrat} wurde zur Bestimmung der Fläche des Substrates A_{Substrat} , die in guter Näherung der Fläche der Schicht A_{Schicht} entspricht, genutzt und nach

$$A_{\text{Schicht}} = A_{\text{Substrat}} = \frac{m_{\text{Substrat}}}{\rho_{\text{Substrat}} \cdot d_{\text{Substrat}}} \quad (26)$$

berechnet. Dabei sind ρ_{Substrat} die Dichte des Silicium-Substrates ($2,33 \text{ g cm}^{-3}$) und d_{Substrat} die Dicke des Substrates ($525 \text{ }\mu\text{m}$).

3.2.3 Spektroskopische Verfahren

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wird zur Bestimmung der Elementzusammensetzung und der Bindungszustände eingesetzt.

XPS wurde an einem AXIS ULTRA^{DLD} (Kratos Analytical Ltd. Inc.) mit monochromatischer Al K_{α} Strahlung ($1486,6 \text{ eV}$) durchgeführt. Übersichts- und Detailspektren wurden mit einer Passenergie und einer Leistung von 160 eV und 150 W bzw. 20 eV und 225 W aufgezeichnet. Der genutzte Spot besaß eine Größe von $300 \text{ }\mu\text{m} \cdot 700 \text{ }\mu\text{m}$.

Für die Tiefenprofilanalyse wurde mit monoatomarem Argon (5 keV) und einer Rastergröße von $1,5 \text{ mm} \cdot 1,5 \text{ mm}$ gesputtert. Die dabei aufgezeichneten Spektren wurden mit einer höhe-

ren Leistung (225 W Übersichts- und 300 W Detailspektren) und einer kleineren Blende (110 μm) generiert. Die Sputterkrater wurden mit einem Alpha Step D-600 Profilometer je einmal in x- und y-Richtung vermessen.

Der *take-off*-Winkel bei der Messung aller Spektren war $\Theta = 90^\circ$. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software CasaXPS. Die Spektren wurden mit einem Shirley-Untergrund und einem Gauß-Lorentz-Modell GL(30), also der Summe aus Gauß- (70 %) und Lorentz-Profilen (30 %), gefittet.

Ellipsometrie

Die Porosität kann aus der Ellipsometrie mit Hilfe der Gleichung (6) (vgl. Kapitel 2.3.2) und einer Brechzahl des Bulkmaterials von $n_0 = 1,458$ [89,90] bestimmt werden. Aus den ellipsometrischen Messungen wurden die Brechzahl n_{Schicht} und die Schichtdicke ermittelt.

Die Untersuchungen wurden an einem SE 850 der Firma Sentech Instruments GmbH unter 50° , 60° und 70° Einfallswinkel durchgeführt. Ψ und Δ wurden in einem Wellenlängenbereich von 380 – 800 nm aufgezeichnet. Die gemessenen Größen wurden mit einem Cauchy-Modell (Reihenentwicklung) angenähert, wobei der Brechungsindex und die Schichtdicke den gefitteten Parametern entsprechen.

Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

Zur Bestimmung der Porosität aus der RBS wurden die Gleichungen (7) – (11) angewendet (siehe Kapitel 2.3.2).

Die RBS-Messungen wurden an einem 3 MV Tandetron der Firma High Voltage Engineering am IFK der FSU Jena durchgeführt. Das Ionenbombardement mit $^4\text{He}^+$ Ionen mit einer Energie von 1,4 MeV erfolgte senkrecht und die Ionen wurden unter einem Winkel von 170° zurückgestreut. Um zufällige Kanalisierungen der Ionen im kristallinen Siliciumsubstrat auszuschließen, wurden die Proben in Bezug auf den einfallenden Strahl um 5° geneigt und um die Achse senkrecht zur Probenoberfläche gedreht.

Der DOS-Code NDF [113] diente zur Auswertung der Rückstreu-spektren und ist in der lokalen Software RUBSODY implementiert [114]. Die Anpassung der gemessenen Daten durch berechnete Spektren ergibt die Flächendichte $N_i \cdot d_{\text{RBS}}$ der abgeschiedenen Schicht. d_{RBS} wurde aus dem Quotienten der Flächendichte und der atomaren Dichte ermittelt.

Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie

Die Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) ist eine Messmethode zur Bestimmung der chemischen Struktur. Spezifische Absorptionspeaks sind für molekulare Schwingungsbanden repräsentativ.

FTIR-Untersuchungen wurden an einem IR MB 3000 Spektrometer der Firma ABB Automation Products GmbH durchgeführt. Die untersuchten Scans besaßen eine Auflösung von 2 cm^{-1} und wurden über 32 Wiederholungen gemittelt. Die verwendete Signalverstärkung war 671,41 und die analysierte Fläche besaß einen Durchmesser von 2 mm, der durch eine Blende vorgegeben war.

Der Untergrund der Spektren wurde abgezogen und die Peaks mit gaußförmigen Kurven unter der Zuhilfenahme der Software OriginPro 8 gefittet.

UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektroskopie dient der Bestimmung der Transmission und des Nachweises der katalytischen Funktion der Goldschichten.

Ein Zweistrahlspektrometer Lambda 2 der Firma Perkin Elmer Inc. wurde zur Messung von UV-VIS-Spektren der Manganoxidschichten eingesetzt. Die Quelle bestand aus einer Deuterium- und einer Wolfram-Halogen-Lampe mit automatischer Umschaltung zur Aufnahme der Spektren in einem Wellenlängenbereich von 190 – 1100 nm mit einer Auflösung von 1 nm.

Der Abbau von 4-Nitrophenol wurde mit einem Genesis 6 der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. Spektrometer mit Standardquarzgläsern und einer optischen Weglänge von 1 cm untersucht.

Porosimetrische Ellipsometrie

Zur Bestimmung der Porosität und Porengröße wurde ein GES 5-E-Ellipsometer der Firma Semilab Inc. eingesetzt.

Das eingesetzte Sorptiv war Wasser. Die Auswertung wurde unter der Zuhilfenahme der Software WinElliII v2.2.0.3 durchgeführt. Für die Erstellung des Modells wurde ebenfalls ein Cauchy-Modell verwendet.

Die Proben wurden vor der Untersuchung fünf Minuten in Ethanol gereinigt, mit Wasser gespült und bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

3.2.4 Gasadsorption

Zur Analyse der spezifischen Oberfläche wurde die Krypton-BET eingesetzt.

Die BET-Messung erfolgte an einem Quantachrome Autosorb iQ der Firma 3P Instruments GmbH & Co. KG (früher Quantachrome). Die Probeneinwaage wurde für fünf Stunden bei 100 °C unter Vakuum vorbereitet. Die Messung wurde bei -196 °C als Mehrpunkt-BET durchgeführt.

3.2.5 Mikroskopische Verfahren

Rasterkraft-Mikroskopie

Die Rasterkraft-Mikroskopie (atomic force microscopy, AFM) dient zur Analyse der Oberflächenrauheit und liefert die arithmetische Rauheit R_a und die quadratische Rauheit R_q . Die AFM-Untersuchungen ermöglichen die Darstellung von 2D- und 3D-Abbildungen der Oberflächentopographie.

Zur Bestimmung der Rauheit wurde ein MFP 3D Classic AFM der Firma Asylum Research Corporation im tapping Modus verwendet. Die untersuchte Fläche besaß eine Größe von $20\text{ }\mu\text{m} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}$. Der Spitzentyp war AC160TS-R3 (Silicium n-Typ, 0,1 - 0,4 Ωcm , Spitzenradius 7 nm, Federkonstante 26 N/m).

Rasterelektronenmikroskopie

Topographische Abbildungen wurden mit einem Supra 55 VP Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscopy, SEM) der Firma Zeiss erstellt. Eine thermische Feldemissionskathode generierte den Elektronenstrahl. Zur Analyse wurde ein Inlens-Detektor bei einer Betriebsspannung von 5 kV eingesetzt.

Fokussierte-Ionenstrahl-Präparation und Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Porosität und Vorbereitung der Proben für eine anschließende TEM-Untersuchung wurde die FIB-Präparation eingesetzt.

Die Präparation und Untersuchung der Bruchkanten-Lamellen erfolgte mit einem Helios Nanolab 600i der Firma FEI (heute Thermo Fisher Scientific Inc.). Das Zweistrahlmikroskop ist eine Kombination bestehend aus einem SEM (Feldemissionskathode) und einer flüssigen Ga-Ionen-Quelle für die FIB-Präparation. Die Bruchkante wurde mit Hilfe der *lift out*-

Technik unter der Zuhilfenahme des Ga-Ionen-Strahls mit 30, 16, 8, 5 und 2 keV und einem Mikromanipulator erzeugt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchung der mittels FIB präparierten Lamellen erfolgte an einem JEM 3010 der Firma JEOL GmbH. Das TEM besitzt eine LaB₆-Kathode und wurde mit 300 kV betrieben. Die topographischen Aufnahmen erfolgten im Hellfeld-Modus. Die Software Digital Micrograph (Gatan) verarbeitete die Bilder zur Kalibrierung von fouriertransformierten Abbildungen bestimmter Ausschnitte.

3.2.6 Röntgenbeugung unter streifendem Einfall

Die Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (grazing incidence x-ray diffraction, GIXRD) wurde eingesetzt zur Analyse der Kristallinität der abgeschiedenen Manganoxiddünnschichten und, bei Vorliegen von Kristallinität, zum Nachweis der erzeugten Phase.

Die Diffraktogramme wurden mit einem D8 Discover der Firma Bruker Corporation aufgezeichnet. Als Quelle kam monochromatisierte Cu K_α-Strahlung bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA zum Einsatz. Der Einfallswinkel betrug 1°. Ausgehend von der Quelle passierten die Röntgenstrahlen einen Göbelspiegel, eine 0,6 mm Steckblende, einen Drehabsorber, einen Spalt zur Streulichtunterdrückung und anschließend die Probe. Nach Wechselwirkung der Strahlen mit der Probe wurden die Strahlen durch einen 2,5° Sollerkolimator geleitet und von einem LynxEye-Detektor detektiert. Die Proben wurden in einem Messbereich von $2\Theta = 25^\circ$ bis 65° , einem Inkrement von $0,03^\circ$ sowie einer Messzeit von 5 s pro Schritt analysiert.

Die Auswertung erfolgte mit der Software EVA 6.0.

3.2.7 Weitere Untersuchungsmethoden

Cyclovoltametrie

Die Cyclovoltametrie (CV) wurde eingesetzt zur Überprüfung des Einsatzes der abgeschiedenen Manganoxiddünnschichten für den Bereich der Energietechnik, insbesondere für die Verwendung als Anoden- bzw. Kathodenmaterial.

Die beschichteten ITO-Gläser für die CV wurden so abgeklebt, dass eine Messfläche von $1,5\text{ cm} \cdot 1,5\text{ cm}$ entstand. Für den Messaufbau wurde eine 3-Elektroden-Messzelle verwendet. Die Kontaktierung der ITO-Gläser erfolgte mittels Krokodilklemme. Als Elektroden kamen die Gegenelektrode CE, ein spiralförmiger Platin-Draht und Referenzelektroden RE Ag/AgCl in gesättigten KCl (SSE) und Hg/Hg₂Cl₂ in gesättigten KCl (SCE) zum Einsatz. Alle angegebenen Potentiale wurden gegen SSE normiert. Der Elektrolyt bestand aus 0,1 M Natriumsulfatlösung (7,135 g Na₂SO₄ in 500 mL bidestilliertem Wasser, pH-Wert 5,87 bei 23,5 °C).

Zur Messung wurde ein Potentiostat Reference 3000 der Firma Gamry Instruments verwendet. Die Messung erfolgte in einem Bereich von -0,9 bis 1,1 V mit Scanraten von 10, 25, 50, 100, 200 mV s⁻¹.

Plattenzählverfahren

Zur Bestimmung der antibakteriellen Wirkung der abgeschiedenen Manganoxiddünnschichten wurde das Plattenzählverfahren eingesetzt. Bakteriensuspensionen (z. B. *E. coli*) wurden auf Agarplatten aufgetragen und anschließend inkubiert. Die Bakterien bildeten auf dem Agar Kolonien (colony forming unit, CFU). Durch Verdünnung der Suspension ist eine Quantifizierung möglich [115].

3.2.8 Untersuchungsbedingungen

Die Gravimetrie, die spektrale Ellipsometrie, die RBS und die FTIR wurden auf ein und denselben Proben innerhalb eines kurzen Zeitintervalls durchgeführt. Dies gewährleistet nahezu konstante Bedingungen (relative Luftfeuchte von 45 % und eine Temperatur von 25 °C) während des Transports und der Messung. Änderungen der Dichte oder strukturelle Veränderungen, z. B. durch Adsorption und Desorption von Wasser, sollten ausgeschlossen werden. Es wirkten keine Umwelteinflüsse auf die Proben, die zu Phasenänderungen oder Änderungen der Dichte führten, wie bspw. sehr hohe Temperaturen.

3.2.9 Reaktive Molekulardynamische und Molekulardynamische Simulation

Reaktive Molekulardynamische- (rMD-) und Molekulardynamische-Simulationen wurden mit einem selbst entwickelten Programm durchgeführt.

Für die Berechnungen der Polymerisationsreaktion wurden kubische Simulationsboxen mit periodischen Randbedingungen $V = (5,6 \text{ nm})^3$ angenommen. Das Kriterium für brückenbildende Sauerstoffatome lag bei: potentielle Energie für Sauerstoffatom $E_{\text{BO}} < -8,9 \text{ eV}$. Das verwendete Potential für die $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Systeme beruht auf Referenz [116].

Für die Simulation der Abscheidung von SiO_{2-x} -Nanopartikeln auf nicht kristalline SiO_2 -Oberflächen wurde eine kubische Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen in x- und y-Richtung und zwei freien Oberflächen in z-Richtung angenommen. Das simulierte Substrat enthält ca. 12000 Atome und die Cluster jeweils ≈ 200 Atome. Die Cluster starten in einem zeitlichen Abstand von 30 ps normal zur Oberfläche mit einer kinetischen Energie von 0,1 eV von zufälligen lateralen Positionen 2 nm über der Oberfläche. Das verwendete Potential für SiO_2 wurde Referenz [117] entnommen.

4 Dünnfilmabscheidung von porösem Siliciumoxid

4.1 Untersuchungen der Schichtdicke, Morphologie und chemischen Zusammensetzung

Durch Variation der Prozessparameter innerhalb des 2^4 vollfaktoriellen Versuchsplanes mit zwei Zentrumsunkten entstanden für die Untersuchung der Porosität und der Poren 18 Proben. Die applizierten Schichten waren größtenteils transparent und teilweise mit weißem Staub belegt. Infolgedessen wurde, wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, ein Reinigungsschritt durchgeführt, um die losen, nicht zur Schichtbildung beitragenden Partikel zu entfernen. Im Anschluss daran waren alle Proben transparent. Die im Nachfolgenden vorgestellten Ergebnisse wurden teilweise in Referenz [118] publiziert.

In Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern wurden Schichtdicken zwischen 18 und 165 nm bestimmt. Tabelle 8 zeigt eine repräsentative Auswahl applizierter SiO_{2-x} -Schichten, deren Versuchsbedingungen sowie die mittels Profilometrie und SE bestimmte Schichtdicke. Eine Liste der Herstellungsparameter und der Schichtdicke von allen Proben befindet sich im Anhang A.

Tabelle 8: Darstellung ausgewählter erzeugter SiO_{2-x} -Schichtdicken in Abhängigkeit von den Versuchsparametern und deren mittels Profilometrie und SE bestimmten Schichtdicke

Codierung	DoE Proben-nummer	p_{ATM}	d_{BS}	v	n_{BP}	Schichtdicke	
		bar	mm	mm s^{-1}	-	Profilometrie nm	Ellipsometrie nm
A	2	1	10	50	6	$77 \pm 7,0$	$81 \pm 3,9$
B	14	1	40	50	6	$44 \pm 4,5$	$49 \pm 5,2$
C	15	1	10	50	2	$27 \pm 2,9$	$29 \pm 2,7$
D	16	5	10	50	6	$23 \pm 3,1$	$26 \pm 3,7$
E	17	1	10	200	6	$56 \pm 8,3$	$54 \pm 4,1$

Innerhalb der experimentellen Unsicherheit stimmen die durch Profilometrie und Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken gut überein. Die SE-Messungen haben eine leichte Tendenz zu größeren Schichtdicken. Ein denkbarer Effekt ist eine unterschiedliche Schichtbildung, die durch die Abdeckung der Profilometrie-Probe mit einem Stück Si-Wafer ausgelöst wurde (vgl. Abschnitt 3.2.1). Eine hohe Interaktionszeit, berechnet anhand von Formel (2) (siehe Abschnitt 2.1), zwischen Flamme und Substrat sowie Flamme und Abdeckung führt zu einer Erhöhung der Temperatur von Substrat und Abdeckung. Dies begünstigt die Diffusion von

auf dem Substrat ankommenden Partikeln. Ein Ergebnis könnte eine Ansammlung bzw. Anhäufung von Partikeln am Substrat und an der Grenzfläche zur Abdeckung sein. So ergibt sich für die Proben A, B und D eine längere Interaktionszeit von 1,2 s gegenüber den Proben C (0,4 s) und E (0,3 s). Der Volumenstrom des Precursors Q_{Prec} ergibt sich aus experimentellen Daten (nicht gezeigt) durch folgenden Zusammenhang

$$Q_{Prec} = 0,7577 \frac{L}{min \cdot bar} \cdot p_{ATM} [bar] + 0,6742 \frac{L}{min} . \quad (27)$$

Im Gegensatz dazu kommt es bei einer kurzen Interaktionszeit zu einer Abschattung bei der Ausbildung der Stufe durch die Abdeckung [118]. Auf Grund dieser beiden Effekte wurde für die Berechnung der Porosität anhand der unterschiedlichen Messmethoden die mittels SE bestimmte Schichtdicke verwendet. Das hat gleichzeitig zur Folge, dass die Morphologie- und Porositätsuntersuchungen auf den gleichen Proben durchgeführt wurden.

Der Einfluss der Interaktionszeit auf die Schichtdicke wird deutlich, wenn gleichzeitig die Reaktionszeit einbezogen wird (Berechnung nach Formel (1) im Abschnitt 2.1). Für die Proben A, C und E ist die Reaktionszeit identisch (8 ms), aber die Interaktionszeit verschieden (1,2 s, 0,4 s und 0,3 s). Eine erhöhte Interaktionszeit führt zu größeren Schichtdicken.

Beim Vergleich von Probe A und D werden bei ähnlicher Reaktions- und Interaktionszeit verschiedene Schichtdicken gemessen. Der am Aerosolgenerator eingestellte Systemdruck bestimmt den Volumenstrom des Precursors (höherer Systemdruck führt zu größerem Volumenstrom). Dieser hat aber auch einen entscheidenden Einfluss auf den Precursor innerhalb des Volumenstromes selbst. Das wirkt sich auf die Bildung der Nanopartikel aus (Größe und Reaktivität, Ablauf der Partikelbildung in Abbildung 2). Deshalb hat schon eine geringe Änderung in der Reaktionszeit einen großen Einfluss auf die Schichtdicke. Für Probe D wurde ein höherer Systemdruck verwendet, dies führt zur Entstehung von größeren Partikeln. Allerdings werden nicht alle großen Partikel als haftfeste Schicht abgeschieden (beschriebene Staubbildung). Diese Partikel werden im Ultraschallbad entfernt und führen zu einer geringeren Schichtdicke [2]. Große Partikel werden ebenfalls für Probe B auf Grund einer langen Reaktionszeit von 32 ms erwartet. Die Ursache dafür ist in einem deutlich größeren Brenner-Substrat-Abstand begründet. Für alle anderen Proben in Tabelle 8 ist d_{BS} geringer. Wegen der nicht haftenden Partikel ist, im Vergleich von Probe A zu Probe B, die Schichtdicke trotz geringerer Reaktionszeit und gleicher Interaktionszeit höher.

Die Rauheit der SiO_{2-x} -Schichten wurde mittels AFM untersucht. Die gemessenen Werte der Proben liegen in einem Bereich von 0,1 nm bis 42,4 nm für R_a und 0,4 nm bis 55,2 nm für R_q . Typische AFM-Abbildungen für eine raue Oberfläche (Probe E; $R_a = 25$, $R_q = 32$ nm), und für eine glatte Oberfläche (Probe B $R_a = 0,1$ nm, $R_q = 0,4$ nm) bei ähnlicher Schichtdicke, sind in Abbildung 12 (zweidimensionale (2D) (a, d), dreidimensionale (3D) Abbildung (b, e) und Linienprofil (c, f)) dargestellt. Probe B und E weisen eine, über die gesamte analysierte Fläche, gleichmäßige Verteilung der Beschichtung auf. Anhand des Linienprofils beider Proben, bei dem die rote durchgezogene Linie die Schichtdicke anzeigt und die gestrichelten Linien den R_a -Wert aus den Flächenmessungen, sind vereinzelte Kavitäten (Pfeil) zu erkennen.

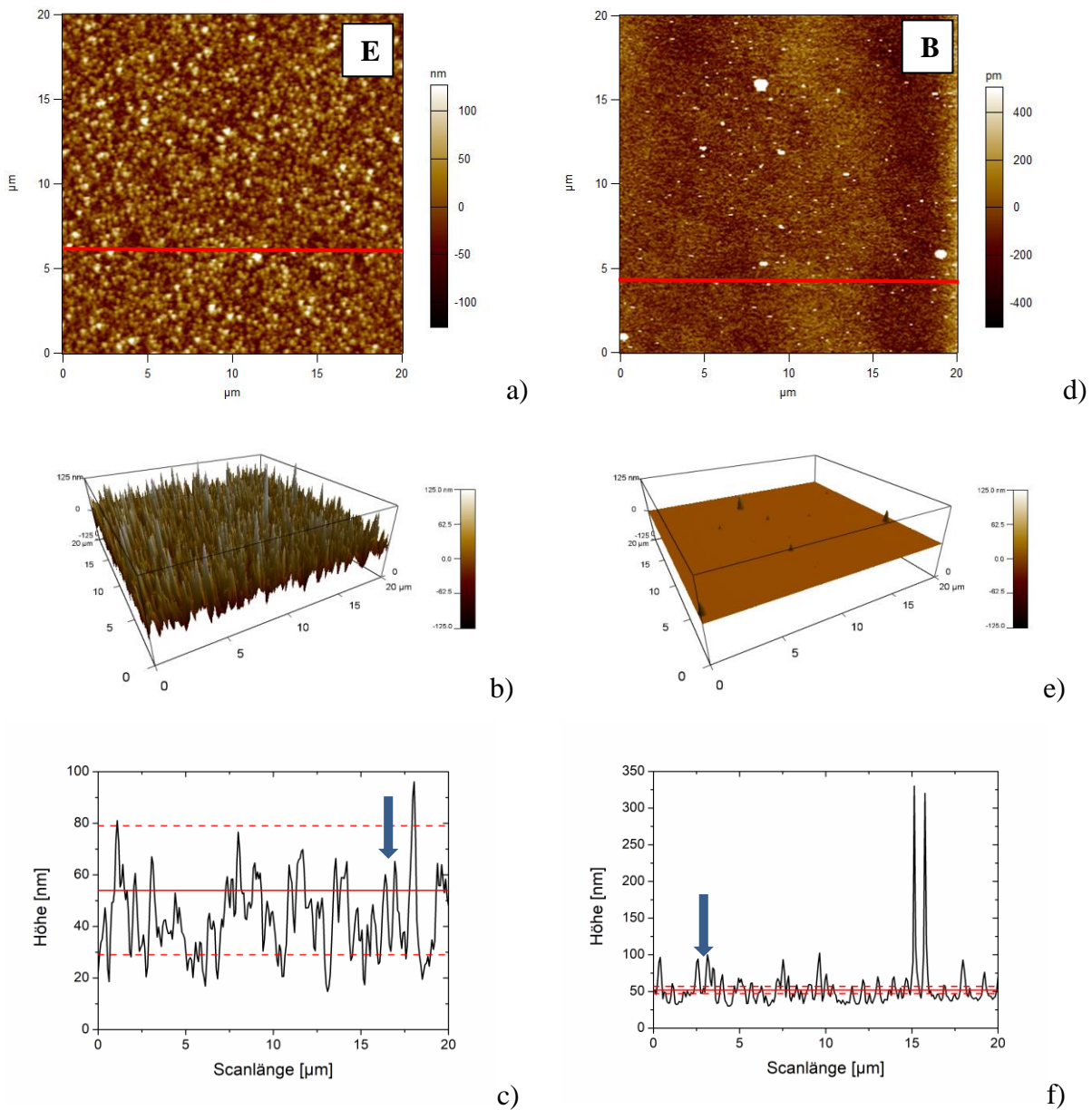


Abbildung 12: Typische AFM-Abbildungen einer rauhen (Probe E) und einer glatten (Probe B) Oberfläche in 2D- (a, d), 3D-Darstellung (b, e) und Linienprofil (c, f)

Die Kavitäten sind tiefer als breit. Gemäß der IUPAC-Definition (siehe Abschnitt 2.3.1) würde für diesen Fall eine Porosität vorliegen. Ob die Kavitäten noch weiter in die Tiefe der Schicht hineingehen oder an dieser Stelle enden, kann mittels AFM auf Grund der Spitzengeometrie nicht erfasst werden. Probe B weist auf der Schicht gleichmäßig verteilte Hügel auf, die gegenüber der Rauheit deutliche Größenunterschiede zeigen. Diese Hügel können die Bestimmung der Schichtdicke im Vergleich der beiden Messmethoden beeinflussen. Somit kann die durch Profilometrie und SE erhaltene Abweichung der Schichtdicke durch die Abdeckung und/oder durch eine unterschiedliche Oberflächenrauheit ausgelöst sein.

Abbildung 13 zeigt eine hochaufgelöste STEM-Querschnittsaufnahme von Probe A. Die Struktur besteht aus einer kompakten Schicht auf dem Siliciumsubstrat und einer porösen Schicht auf der kompakten Schicht. Die poröse Struktur besteht aus agglomerierten Partikeln zwischen denen sich verschieden große Zwischenräume befinden. Das mittels Elektronenstrahl aufgebrauchte Platin dringt in die poröse Schicht, insbesondere auch in die Zwischenräume ein. Dies ist gut an den dunklen Stellen innerhalb der porösen Struktur zu erkennen. Die Schichtbildung erfolgt durch das Zusammenlagern der Partikel zu Säulen. Die Säulen wachsen mit einer zunehmenden Porosität. Schließlich gibt es einen Übergang von der Porosität zur Rauheit.

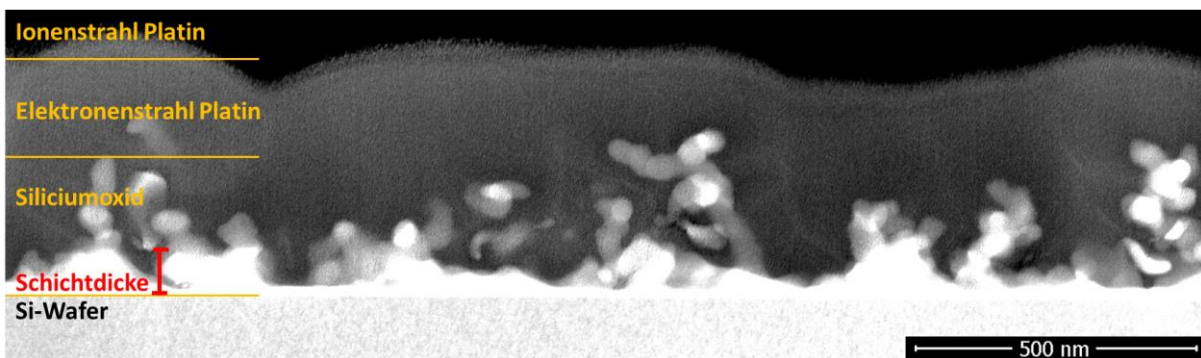


Abbildung 13: STEM-Querschnittsaufnahme von mittels CCVD applizierter Siliciumoxidschicht der Probe A auf einen Siliciumsubstrat

Die mittels GIXRD erfassten Diffraktogramme eines Siliciumsubstrats (Referenz), der Probe A sowie von Probe E sind in Abbildung 14 dargestellt. Die Analysen liefern einen Hinweis auf vorliegende kristalline Zustände innerhalb der SiO_{2-x} -Schichten, diese bestimmen die für die Berechnung der Porosität verwendete Dichte nach Tabelle 2. Reflexe, die entsprechenden Netzebenen zugeordnet werden können, sind in den Diffraktogrammen nicht zu sehen. In einem 2Θ -Bereich von $20 - 30^\circ$ sowie in einem Bereich von $50 - 60^\circ$ sind amorphe Erhebungen

erkennbar. Die abgeschiedenen SiO_{2-x} -Schichten sind nicht kristallin. Die Schichtdicken von Probe A und Probe E sind unterschiedlich (ca. 30 nm), dennoch ist ein signifikanter Unterschied des nicht kristallinen Anteils, insbesondere von 20 - 30° erkennbar, was ein erster Hinweis für eine unterschiedliche Porosität sein kann.

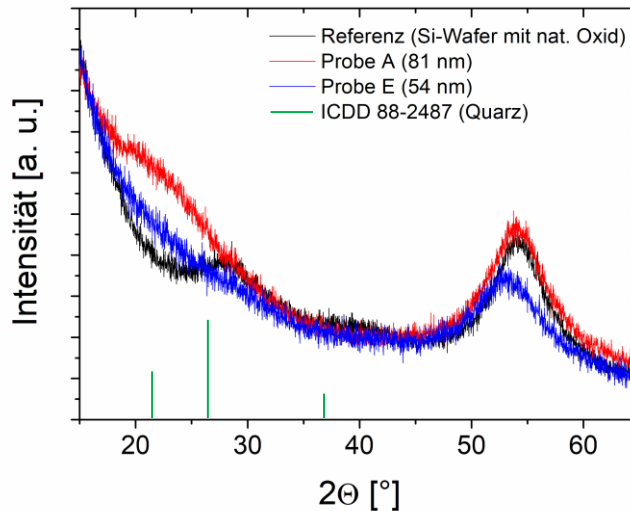


Abbildung 14: GIXRD-Analyse des Substrates (schwarz), von Probe A (blau), Probe E (rot) und die ICDD für Quarz (grün)

In Abbildung 15 ist die chemische Zusammensetzung von Probe A anhand einer XPS-Tiefenprofilanalyse dargestellt. Proben, die mit der Umgebung in Berührung kommen, weisen eine dünne Schicht kohlenstoffhaltiges Material an der Oberfläche auf. Dieses als *adventitious carbon* bezeichnete Material wird schnell durch das Sputtern entfernt und ist kein Bestandteil der SiO_{2-x} -Schicht. Der organische Precursorrest des HMDSO wird nicht in die Schicht eingebaut, sondern vollständig in CO_2 und H_2O umgewandelt. Die XPS-Untersuchungen demonstrieren eine konstante Dichte der SiO_{2-x} -Agglomerate über die gesamte Schichtdicke. Da die Größe der Partikel über die Schichtdicke variiert, ist die konstante Zusammensetzung ein bedeutendes Ergebnis, da die Dichte der Schicht unabhängig von der Größe der Agglomerate ist. Das heißt, dass der Dichteunterschied durch Hohlräume und nicht durch eine unterschiedliche Zusammensetzung in der Schicht entsteht. Allerdings ist in Abbildung 15 eine leichte Unterstöchiometrie der Schicht zu sehen, die einen Einfluss auf die Bulkdicke hat. Ma et al. untersuchten systematisch den Einfluss der Stöchiometrie mittels plasmaverstärkter Atomlagenabscheidung (plasma-enhanced atomic layer deposition; PEALD) applizierter Siliciumoxidschichten auf die Schichteigenschaften am Beispiel von SiO_2 , $\text{SiO}_{1,8}$ und $\text{SiO}_{1,6}$ [32]. Die Dichte dieser Schichten sinkt von $2,49 \text{ g cm}^{-3}$ auf $2,25 \text{ g cm}^{-3}$. Dass die abgeschiedenen

Schichten nicht kristallin sind, ist gut an in der Publikation dargestellten TEM-Abbildungen erkennbar. Wird der Vergleich zu bestehender Literatur herangezogen (vgl. Tabelle 2), sind die von Ma et al. bestimmten Dichtewerte sehr hoch. Die Dichte der PEALD-Schichten wurde aus XRR-Messungen ermittelt. Die in der Literatur gezeigten Graphen der XRR-Messungen zeigen keinerlei Oszillationen, an denen üblicherweise ein Fit für eine optimale Simulation angenähert werden kann. Zudem weisen die dargestellten Fits Abweichungen von der eigentlichen Messkurve auf, weshalb die berechneten Werte für Dichte, Rauheit und Schichtdicke fehlerhaft sein können. Nach Ma et al. ist auch der Brechungsindex von der Stöchiometrie beeinflusst. Er nimmt ebenfalls mit der Stöchiometrie ab (1,52 - 1,42). Zu beachten gilt, dass die angegebenen Brechungsindizes für eine Wellenlänge von 632,8 nm berechnet wurden [32]. Die mittels XPS bestimmte Stöchiometrie von Probe A liegt bei $\text{SiO}_{1,83}$.

Anhand des Si 2p-Detailspektrums während der Tiefenprofilanalyse kann der Übergang von SiO_{2-x} -Schicht zum Substrat bestimmt werden. Ein Peak bei 103,5 eV ist dem SiO_{2-x} und ein Peak bei 99,4 eV dem metallischen Silicium (Wafer) zuzuordnen. Durch Vermessung des Sputterkraters kann auf die Sputterrate zurückgerechnet werden. Die mittels XPS bestimmte Schichtdicke ist in guter Übereinstimmung mit der SE und Profilometrie.

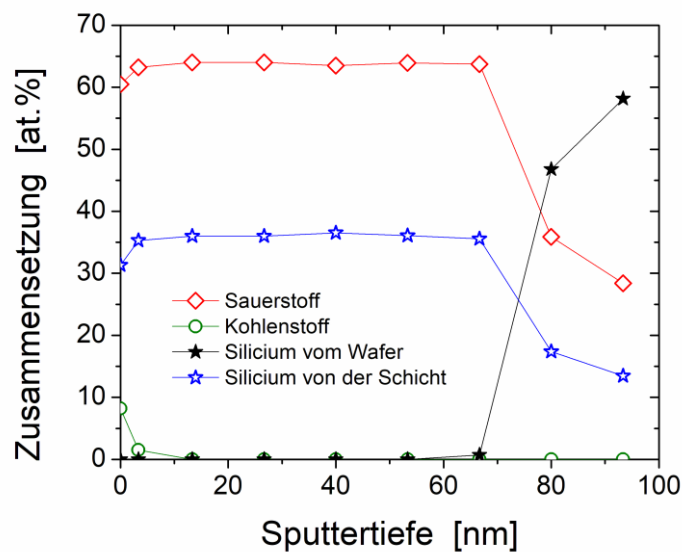


Abbildung 15: XPS-Tiefenprofil der Siliciumoxidschicht von Probe A abgeschieden auf Siliciumsubstrat

Die AFM-, STEM-, GIXRD- und XPS-Untersuchungen liefern bedeutende Ergebnisse für die nachfolgende Berechnung der Porosität nach den Formeln (3), (6) und (11). Sie rechtfertigen den Einsatz der verwendeten Dichte ($2,2 \text{ g cm}^{-3}$), des genutzten Brechungsindex (1,458) und der eingesetzten Flächendichte für die Analysen mittels Gravimetrie, SE und RBS.

4.2 Untersuchungen zur Schichtporosität

Abbildung 16 zeigt das SE-Spektrum von Probe A. Die ellipsometrischen Winkel Psi und Delta wurden für drei verschiedene Einfallswinkel (50° , 60° und 70°) in einem Wellenlängenbereich von 350 nm bis 800 nm aufgenommen. Der Brechungsindex und die Schichtdicke wurden durch Simulationsrechnungen mit einem Cauchy-Model ermittelt. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate (MKQ) erfolgte die Annäherung des Fits an die gemessenen Daten. Abbildung 16 zeigt eine gute Annäherung der Simulation an die realen Messkurven, kleinere Abweichungen treten im Bereich von 350 bis 400 nm auf.

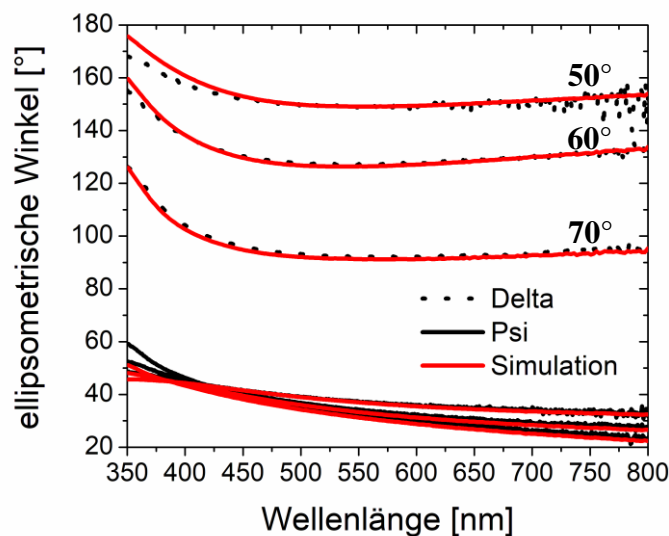


Abbildung 16: SE-Untersuchung der Siliciumoxidschicht von Probe A; Delta gepunktete Linien, Psi kompakte Linien und Simulation rote Linien für drei verschiedene Einfallswinkel

In Abbildung 17 sind die Rückstreuenspektren der Probe A (a) und Probe E (b) dargestellt. Die bei 792 keV und 508 keV auftretenden Energiesignale stammen von rückgestreuten Helium-Ionen an Siliciumatomen bzw. Sauerstoffatomen. In der Regel bilden sich für die Signale Plateaus aus, da aber Sauerstoff nur innerhalb einer dünnen Schicht vorliegt, erscheint dessen RBS-Signal als Peak auf dem Silicium-Signal. Bei Probe A tritt bei einer Energie von ca. 760 keV eine deutliche Stufe auf (blauer Pfeil). Diese Stufe markiert den Übergang von der SiO_{2-x} -Schicht zum Siliciumsubstrat, d. h. eine Zunahme der relativen Siliciumkonzentration von 33 % auf 100 %. Die Stufe kann für die Probe E nicht aufgelöst werden, da die mittels RBS beobachtete Schichtdicke zu gering ist. Zur Bestimmung der Flächendichte $N_i \cdot d_{\text{RBS}}$ der abgeschiedenen Schichten werden Simulationen mittels NDF [113] an die gemessenen Spektren entsprechend der MKQ angefitet. Für Probe E stimmt die simulierte Kurve gut mit den

Messdaten überein. Probe A weist am Oberflächensignal des Siliciumsubstrates (bei einer Energie von etwa 750 keV) und an der hinteren Flanke des Sauerstoff-Signals der Schicht (bei ca. 460 keV) Abweichungen auf (grüne Pfeile). Die Rauheit der abgeschiedenen Schicht könnte eine Ursache für diese Abweichungen sein. Metzner et al. beobachteten an rauen Indium-Schichten einen ähnlichen Verlauf der Rückstreuenspektren. Sie berechneten aus den Messdaten eine Höhenverteilungsfunktion $p(h)$ und demonstrierten Unterschiede zwischen glatten und rauen Schichten. Glatte Schichten wiesen eine gaußsche Verteilung und raue Schichten eine nicht gaußsche Verteilung dieser Funktion auf [119]. Der genutzte Algorithmus lässt sich nicht ohne weiteres auf ein Spektrum mit mehreren Elementen (hier Si und O) übertragen, weshalb an dieser Stelle auf die Berechnung der $p(h)$ verzichtet wurde.

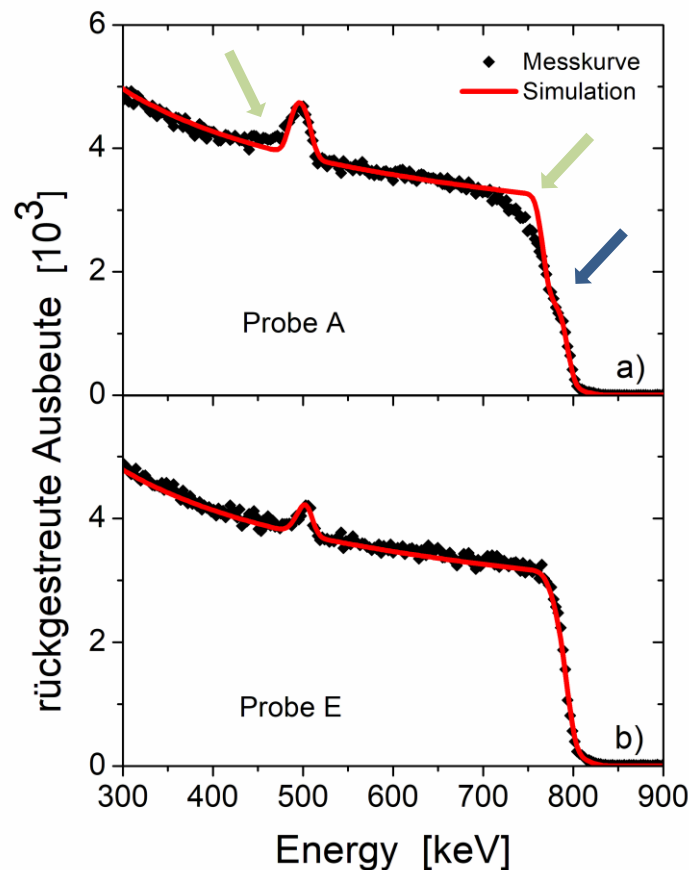


Abbildung 17: Rückstreuenspektren von verschiedenen SiO_{2-x} -Schichten mit verschiedener Porosität; a) Probe A und b) Probe E

Die Porosität der 18 Proben wurde anhand der Formeln (3) (für die Gravimetrie), (6) (für die SE) und (11) (für die RBS) berechnet. Für die Proben A bis E ist die Porosität in Tabelle 9 zusammengefasst (RBS Untersuchungen fanden an zwei Proben statt). Eine Liste der bestimmten Porosität der anderen Proben befindet sich in Anhang B.

Die Porosität der Schichten variiert zwischen 21 % und 93 %. Für die Proben A, C, D und E stimmt die bestimmte Porosität innerhalb der Fehlergrenzen überein. Probe B weist einen deutlichen Unterschied der einzelnen Messmethoden auf.

Generell ist eine Porosität über 90 % überraschend. Das würde bedeuten, dass die abgeschiedene Schicht nicht kompakt ist, vielmehr besteht die Oberfläche aus einzelnen, separierten Partikeln. Dies geht teilweise aus den AFM-Untersuchungen in Abbildung 12 d - f hervor.

Tabelle 9: Vergleich der mittels Gravimetrie, SE und RBS bestimmten Porosität von *via* CCVD-Verfahren abgeschiedener SiO_{2-x} -Schichten

	Porosität [%]				
	A	B	C	D	E
Gravimetrie	36 ± 12	93 ± 7	64 ± 15	21 ± 14	69 ± 10
SE	37 ± 9	66 ± 6	58 ± 8	23 ± 7	80 ± 7
RBS	43 ± 9				74 ± 8

Jede Untersuchungsmethode ist in ihrer Genauigkeit und Reichweite begrenzt, was zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Mit einer Fehlerbetrachtung wurde die Exaktheit und Einsatzfähigkeit der Methoden berücksichtigt und analysiert.

Die Gravimetrie an Siliciumoxid wurde in der Literatur mehrfach beschrieben. Cobianu und Pavelescu nutzten die Wägung zur Bestimmung der Dichte [120]. Das bei der Niedertemperatur-CVD (low temperature CVD; LTCVD) eingestellte Molverhältnis von Sauerstoff und Monosilan zeigte ein Zunahme-Maximum-Abnahme-Verhalten der Schichtdicke mit steigendem Verhältnis von O_2/SiH_4 [120]. Eine Angabe zu konkreten Schichtdicken wird nicht gegeben. In einer anderen von Pavelescu veröffentlichten Publikation erfolgte die Bestimmung der Schichtdicke von > 100 nm mittels Profilometrie und < 100 nm mittels Ellipsometrie [121]. Modreanu et al. verwendeten die Gravimetrie zur Bestimmung der Schichtdicke und demonstrierten den Vorteil dieser Methode insbesondere für die Bestimmung der Dicke von Schichten dicker als $0,5 \mu\text{m}$. Angegeben wurden Schichtdicken zwischen $0 - 1 \mu\text{m}$. Eine Grenze der Methode, besonders bei dünneren Schichten ($< 0,5 \mu\text{m}$), wurde nicht angegeben [122].

Die Masse einer Siliciumoxidschicht mit einer Dicke von ca. 20 nm auf einer Fläche von 2 cm^2 ist bei einer Porosität von 0% , also vollständig porenfrei, in etwa $0,01 \text{ mg}$. Die Masse einer porösen Schicht ist nochmals geringer. Diese minimale Masseänderung erhöht den Fehler der Gravimetrie. Da die für diesen Fall angenommene Änderung der Masse im Bereich der

Genauigkeit der Waage liegt, würde der Fehler schon 100 % betragen. Damit wäre eine Porositätsbestimmung nicht möglich. Die Untersuchung der Porosität mittels Gravimetrie erfolgte deshalb an einer im Messbereich der Waage größtmöglich beschichteten Fläche (9 cm²), um den Wert der Masseänderung signifikant gegenüber dem Fehler der Waage unterscheiden zu können. Ein Beispiel zur Fehlerberechnung befindet sich im Anhang C.

Ein weiterer Fehler, der die Gravimetrie beeinflusst, entsteht durch die Umgebung selbst. Die Proben adsorbieren Wasser. Eine Minimierung des Fehlers ist möglich, wenn die Umgebungsbedingungen bei den Untersuchungen konstant gehalten werden (Temperatur und relative Luftfeuchte). Baker und Sing untersuchten die Menge an reversibel adsorbierten Wasser mittels Adsorptionsisothermen. Dabei fanden sie Unterschiede zwischen bei 1000 °C ausgegasteten Proben und mit Wasserdampf behandelten Proben. Die ausgegasteten Proben wiesen eine Menge von 0,004 - 0,006 µg cm⁻² und die mit Wasserdampf behandelten Proben eine Menge von 0,02 µg cm⁻² auf [123]. Mizushima konnte eine Wassermenge von 0,004 µg cm⁻² mit einer Genauigkeit von ± 0,002 µg cm⁻² bestätigen. Vielmehr wurde ein irreversibler Anstieg der Menge an Wasser von 0,028 µg cm⁻² ± 0,004 µg cm⁻² durch dissoziative Adsorption nachgewiesen [124].

Um den Fehler, der durch Absorption von Wasser entsteht, für die Gravimetrie berechnen zu können, muss die Gesamtfläche der Schicht S_{BET} bekannt sein. Abbildung 18 zeigt die Untersuchung der Fläche von Probe A mittels Krypton-BET in einem Bereich des relativen Drucks von 0,05 bis 0,3. Dabei ist m_{Kr} die Masse des adsorbierten Gases.

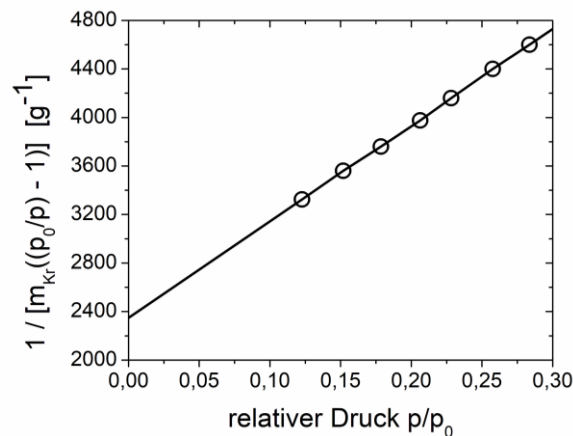


Abbildung 18: Kr-BET-Analyse einer Siliciumoxidschicht auf Si-Substrat (Probe A) zur Berechnung der Gesamtfläche S_{BET}

Die lineare Regression der gemessenen Daten führt zur Geradengleichung $y = ax + b$ mit den Konstanten $a = 7938,55 \text{ g}^{-1}$ und $b = 2349 \text{ g}^{-1}$. Die BET-Konstante C und die Masse der Monoschicht m_{mono} können aus dem Anstieg und dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse nach

$$C = 1 + \frac{a}{b} \quad (28)$$

und

$$m_{mono} = \frac{1}{a+b} \quad (29)$$

berechnet werden. S_{BET} ergibt sich aus der Multiplikation der spezifischen Fläche A_{BET} und der Masse der Probe m_{Probe} bzw. aus Multiplikation von m_{mono} , der Avogadrokonstante N_A und dem Platzbedarf eines Kryptonmoleküls $a_{m_{Kr}} = 0,205 \text{ nm}^2$ geteilt durch die molare Masse von Krypton $M_{Kr} = 83,8 \text{ g mol}^{-1}$ nach

$$S_{BET} = A_{BET} \cdot m_{Probe} = \frac{W_m \cdot N_A \cdot a_{m_{Kr}}}{M_{Kr}}. \quad (30)$$

S_{BET} ist folglich $1431,91 \text{ cm}^2 \pm 0,05 \text{ cm}^2$. Die beschichtete und analysierte Fläche hatte eine Größe von rund 49 cm^2 . Damit ist die Oberfläche 29fach größer, als die projizierte Fläche. Das durch das Wasser zusätzlich entstandene Gewicht beträgt $0,007 \text{ mg} \pm 0,001 \text{ mg}$ bei einer beschichteten projizierten Fläche von 9 cm^2 und einer Wassermenge von $0,028 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$.

Dieses Ergebnis liefert zwei entscheidende Erkenntnisse. Die Porositätsbestimmung sehr dünner Schichten ($< 20 \text{ nm}$) mittels Gravimetrie ist nicht möglich, da der Fehler, verursacht durch Messinstrument und Umgebung, zu groß ist. Zum anderen ist die bestimmte Fläche, wie am Beispiel für Probe A gezeigt, viel zu klein, um sie mittels N_2 -BET zu analysieren und die Porengröße zu bestimmen.

Die SE detektiert die beiden ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ . Sie beschreiben die Änderung der Polarisation von an einer Probe reflektiertem Licht. Die Genauigkeit der Ellipsometrie sinkt mit Zunahme der Rauheit und Abnahme der Schichtdicke, insbesondere für Schichtdicken $< 200 \text{ nm}$. Vom Messgerät selbst werden Fehler ausgelöst, die durch Kalibrierung (insbesondere Wellenlänge und Einfallswinkel) reduziert werden können [125].

Reisinger et al. demonstrierten, dass unter gewissen Annahmen die Messung sehr dünner Siliciumoxidschichtdicken ($5 - 20 \text{ nm}$) mit erhöhter Genauigkeit möglich ist. Das von ihnen genutzte Modell variierte ausschließlich die Schichtdicke und ließ den Brechungsindex konstant. In dem in dieser Arbeit verwendeten Modell variierte die Schichtdicke ausschließlich innerhalb der von der Profilometrie bestimmten Standardabweichung der Schichtdicke, zu-

dem variierte der Brechungsindex ohne Einschränkung. Die Variation der Schichtdicke innerhalb enger Grenzen führt zur Reduzierung der Fehler bei der Bestimmung von Schichtdicke und Brechungsindex und erhöht die Genauigkeit der Messmethode [126].

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Porosität mittels Ellipsometrie werden, wie die Gravimetrie, von der Umgebung beeinflusst. An hochporösen Nanostäbchen zeigten Kim et al. den drastischen Einfluss von adsorbiertem Wasser auf den Brechungsindex [127].

Um diesen Fehler analysieren zu können, wird an dieser Stelle ein Ergebnis der ellipsometrischen Porosimetrie von Probe 10 (Porosität 75 % bei einer Schichtdicke von 165 nm) vorgestellt. Abbildung 19 zeigt die Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte. Dargestellt sind die Adsorptions- (schwarz) und Desorptionsisotherme (rot). Mit Zunahme der relativen Luftfeuchte bei der Messung steigt der Brechungsindex nur geringfügig an. Außerdem liegen Adsorptions- und Desorptionsisotherme genau übereinander. Der durch adsorbiertes Wasser ausgelöste Fehler zur Bestimmung der Porosität mittels Ellipsometrie ist bei hochporösen Siliciumoxidschichten appliziert mittels CCVD bei einer relativen Luftfeuchte von 0,45 gering ($\pm 0,5$ %).

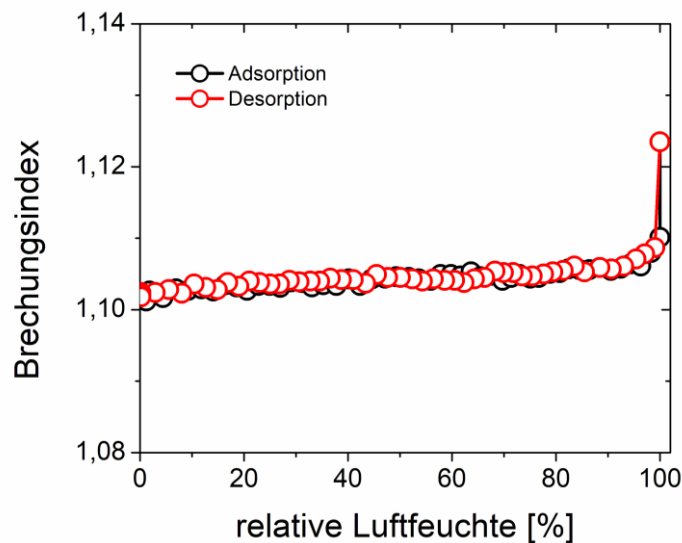


Abbildung 19: Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte an einer Siliciumoxidschicht auf Si-Wafer (Probe 10) appliziert *via* CCVD.

Die Bestimmung der Schichtdicke über die RBS wurde in der Literatur mehrfach gezeigt. Cole et al. verglichen sehr dünne Schichtdicken von SiO_2 bestimmt mittels XPS, Augerelektrovenspektroskopie (auger electron spectroscopy, AES), Sekundärionen-Massenspektrometrie (secondary ion mass spectroscopy, SIMS), Transmissionselektronenmikroskopie und Ellipsometrie [128]. Die Ellipsometrie lieferte sehr gute Übereinstimmungen bei Schichtdicken zwischen 10 nm und 20 nm. Die Genauigkeit verringerte sich bei Schichtdicken zwischen 2 nm und 10 nm. Schichtdicken < 2 nm waren nicht erfassbar, ein Grund dafür wurde nicht

beschrieben. Die RBS zeigte gute Übereinstimmungen mit den anderen Messmethoden, insbesondere mit den TEM-Untersuchungen [128]. Vergleiche zwischen der Tougaard-Methode, der winkelaufgelösten XPS (angle resolved XPS, ARXPS), bei der die Proben gekippt werden, um die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen zu verringern und oberflächennäher zu messen, und der RBS wiesen gute Übereinstimmungen von Tougaard und ARXPS auf. Die RBS hatte Abweichungen von bis zu 35 %. Was zu diesen starken Abweichungen führte, wurde von Semak et al. nicht beschrieben [129]. Eine Möglichkeit der Fehlerentstehung könnte das Messgerät selbst sein. Eine detaillierte Entstehung von Messunsicherheiten, wie der Rückstreuungswinkel, Zählstatistik oder Kippung, und wie sie minimiert werden können, wurde von Jeynes et al. beschrieben [130]. Kimura und Nakajima nutzten die MKQ zur Bestimmung der Dicke der SiO_2 -Übergangsschicht ($0,53 \text{ nm} \pm 0,08 \text{ nm}$) auf Silicium mit einer Messunsicherheit von 15 % [131].

Die Gravimetrie, die SE und die RBS liefern ein Ergebnis zur Gesamtporosität der Schicht. Insbesondere Gravimetrie und RBS können nicht die zunehmende Porosität detektieren und quantifizieren, wie sie in Abbildung 13 gezeigt wurde. Die SE erlaubt durch die Verwendung von z. B. effective medium approximation (EMA) als Modell die Erstellung von kompakten und graduell porösen Schichtstrukturen für die Annäherung des Fits an die realen Daten. Untersuchungen diesbezüglich (nicht gezeigt) führten zu unterschiedlichen Fehlern, die auf falsche Schichtdicken (zu hoch oder zu niedrig im Vergleich zu Profilometrie bzw. STEM), falschen Brechungsindizes (< 1) oder nach MKQ eine zu hohe Unsicherheit aufwiesen, weshalb auf die Anwendung dieses komplexen Modells verzichtet wurde.

Die Methoden arbeiten an ihren physikalischen Grenzen, insbesondere bei sehr dünnen Schichten. Jede Methode für sich kann keine genaue oder ausreichende Aussage zur tatsächlichen Porosität der Schicht liefern, da der Messfehler sehr hoch ist.

4.3 Einsatz der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie zur Porositätsbestimmung

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)-Untersuchungen ermöglichen die Analyse von chemischen Strukturen. Spezifische Peaks, die Absorptionsbanden, repräsentieren die jeweiligen Schwingungsmodi. Die Hauptschwingungsbanden von SiO_{2-x} sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Neben den sich bei 1200 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 935 cm^{-1} und 800 cm^{-1} befindlichen Peaks, existiert eine Kippschwingung der Si-O-Si Bindung bei 450 cm^{-1} [132].

Dieser Peak befindet sich außerhalb des Messbereiches des eingesetzten Spektrometers und findet keine Anwendung bei den nachfolgenden Untersuchungen.

Tabelle 10: Schwingungsbanden von Siliciumoxid

Schwingungsbande	Wellenzahl	Literatur
Si-O-Si (optische Längsrichtung LO)	$\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$	[133]
Si-O-Si (optische Querrichtung TO)	$\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$	[132]
Si-OH	$\sim 935 \text{ cm}^{-1}$	[134]
Si-O-Si	$\sim 800 \text{ cm}^{-1}$	[132]

In der Literatur finden sich Andeutungen auf eine Korrelation zwischen FTIR-Signal und der Porosität. Gallardo et al. untersuchten gesinterte Proben mittels FTIR. Eine Abnahme der relativen Absorbanz (Peakfläche der TO-Schwingungsbande bei 1090 cm^{-1} / Fläche aller Peaks im Spektrum im Messbereich zwischen 1350 cm^{-1} und 950 cm^{-1}) war die Folge der Erhöhung der Sinter Temperatur. Die Sinterung führt bekanntlich zur Abnahme der Porosität, deshalb sollte eine Abnahme der Porosität zur Abnahme der relativen Absorbanz führen. Eine direkte Korrelation zwischen relativer Absorbanz und Porosität wurde nicht gezeigt [135]. Einen weiteren Hinweis auf eine Korrelation zwischen FTIR-Daten und Porosität liefern die Ergebnisse von Seco et al. In ihrer Studie erwies sich das Intensitätsverhältnis der LO- und TO-Banden von Hybrid-Siliciumoxid-Titan-Schichten als Funktion der Porosität. Eine steigende Porosität äußerte sich durch eine nichtlineare Zunahme dieses Verhältnisses [136].

In den folgenden FTIR-Untersuchungen stammen die beobachteten Schwingungsmoden ausschließlich von der abgeschiedenen SiO_{2-x} -Schicht und nicht vom darunter liegenden Siliciumsubstrat. Die Analyse aller Schichten erfolgte über die gesamte Dicke, da die Absorptionslänge des eingesetzten Lichtes viel größer als die Schichtdicke ist. Schichten der gleichen Dicke (gemessen mittels Profilometrie oder SE), aber unterschiedlicher Porosität, besitzen eine unterschiedliche Masse bzw. eine unterschiedliche Menge von Siliciumoxid innerhalb eines definierten Volumens. Das FTIR-Signal hängt von der in der Analyse erfassten Gesamtmenge an SiO_{2-x} ab. Die Gesamtmenge ist von der Größe des Messflecks auf der Probenoberfläche und der Flächendichte des Siliciumoxides beeinflusst. Dieser Zusammenhang ist schematisch auf der linken Seite in Abbildung 20 skizziert. Abbildung 20 zeigt verschiedene Schichtmorphologien und deren Einfluss auf das Signal.

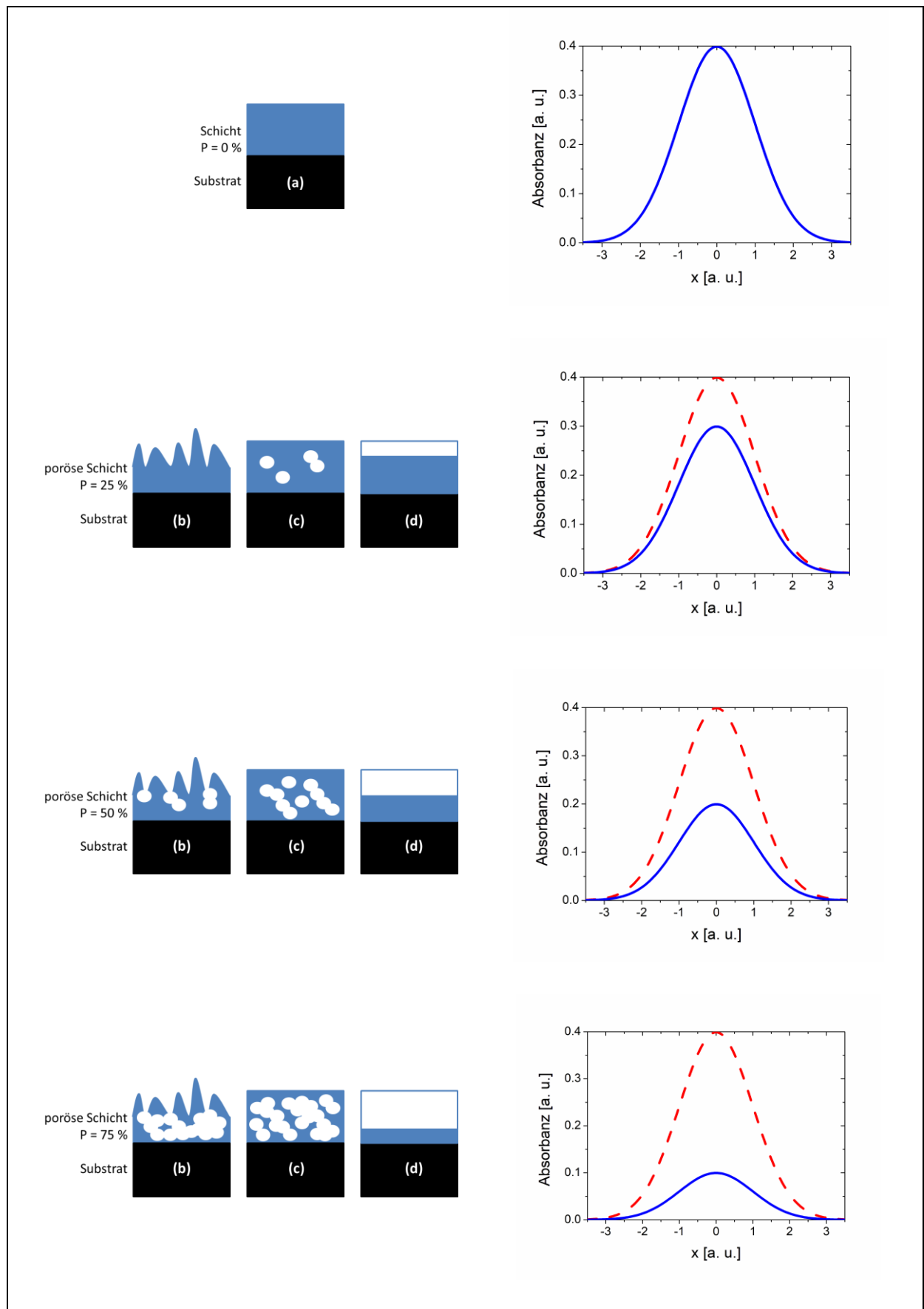


Abbildung 20: Schematische Darstellung verschiedener FTIR-Signale mit zunehmender Porosität

Im Vergleich zu einer kompakten Schicht (a) kann die Abnahme der Dichte durch eine raue und offenporige Struktur (b) oder eine glatte und geschlossenporige Struktur (c) hervorgerufen werden. Die dritte Struktur (d) zeigt die volumenäquivalente Schicht zu den beiden porösen Morphologien. Es ist zu erwarten, dass die Gesamtintensität des FTIR-Signals mit zunehmender Porosität abnimmt (Abnahme der Anzahl an vorhandenen Bindungen), wie auf der entsprechenden rechten Seite von Abbildung 20 dargestellt.

Abbildung 21 zeigt ein typisches FTIR-Spektrum von 1500 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} nach Abzug eines linearen Untergrundes. Die entsprechend Tabelle 10 lokalisierten Peaks wurden, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, gefittet (siehe auch [134]). Am Beispiel von Probe A wurden Peaks bei 1180 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} , 930 cm^{-1} und 810 cm^{-1} beobachtet.

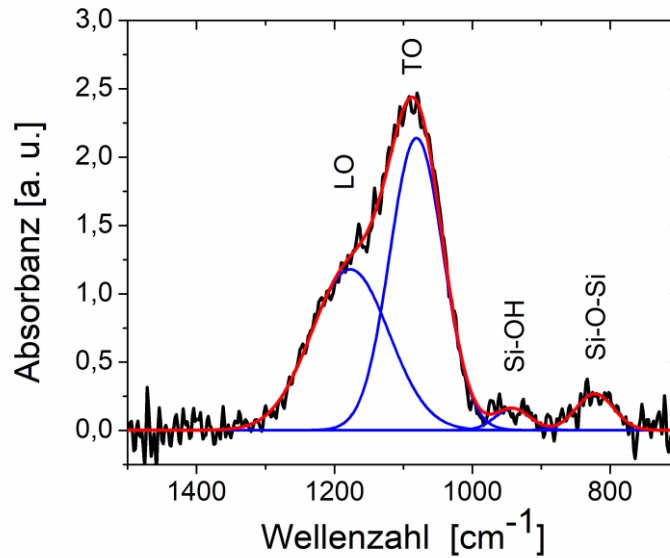


Abbildung 21: FTIR-Absorptionsspektrum einer Siliciumdioxidschicht von Probe A abgeschieden mittels CCVD und entsprechender Peakfit. Die schwarze Linie zeigt die gemessenen Daten, die blauen Linien die individuell gefitteten Peaks und die rote Linie den resultierenden Fit.

Um die mittels FTIR gemessene Absorbanz quantifizieren zu können, wird die Signalstärke pro Einheitsvolumen κ nach

$$\kappa = \frac{A_{\text{Peak}}}{d_{\text{Schicht}} \cdot A_{\text{Spot}}} = \frac{A_{\text{LO}} + A_{\text{TO}} + A_{\text{Si-OH}} + A_{\text{Si-O-Si}}}{d_{\text{Schicht}} \cdot A_{\text{Spot}}} \quad (31)$$

definiert, dabei ist A_{Peak} die Summe der Fläche unter der Kurve von allen Peaks (siehe Abbildung 21), d_{Schicht} die mittels SE bestimmte Schichtdicke und A_{Spot} die Größe des Messflecks des vom FTIR-Spektrometer auf der Probenoberfläche auftreffenden Lichtstrahls. Da A_{Spot}

durch eine im Spektrometer vorgegebene Blende festgelegt war, und diese für alle Untersuchungen sich nicht änderte, wurde A_{Spot} gleich 1 nm^2 gesetzt. Die so erhaltene Größe von κ ist ein Mittelwert über die auf der Probenoberfläche analysierte Fläche. Der Verlust von Lichtintensität durch Streuung innerhalb der porösen Struktur wird vernachlässigt.

Abbildung 22 zeigt den Zusammenhang zwischen κ und der untersuchten Porosität für alle 18 Proben (schwarz) sowie die Konfidenz- (orange) und Vorhersagegrenzen (grün). Die für die Darstellung verwendete Porosität ist ein Mittelwert der mittels der verschiedenen Methoden (Gravimetrie, SE, RBS) bestimmten Porosität. Die Unsicherheiten resultieren aus den Unsicherheiten der einzelnen Messmethoden. κ ist abhängig von der kalkulierten Peakfläche und der Schichtdicke. Die größte Unsicherheit der Abweichung von κ entsteht durch den Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke. Die bei der Peakfläche entstandene Unsicherheit ist gegenüber dem Fehler der Schichtdicke vernachlässigbar klein.

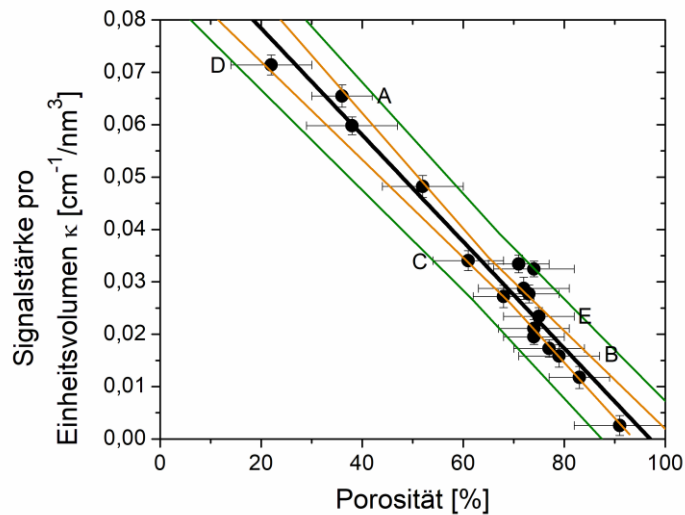


Abbildung 22: Korrelation zwischen Porosität P [%] und der Signalstärke pro Einheitsvolumen κ [$\text{cm}^{-1}/\text{nm}^3$] für Siliciumoxid-Dünnschichten (schwarz) mit den Konfidenz- (orange) und Vorhersagegrenzen (grün).

Innerhalb der experimentellen Unsicherheit ist aus Abbildung 22 zu erkennen, dass eine Abnahme der Signalstärke pro Einheitsvolumen linear mit einer Zunahme der Porosität beobachtet werden kann. Der Schnittpunkt mit der Abszissenachse ist bei einer Porosität von 97 %. In Anbetracht der Unsicherheiten bestätigt diese Korrelation die Annahme, dass bei einer Porosität von 100 % kein Signal auftritt. Der lineare Zusammenhang, mit $y = ux + w$ und den Parametern $u = -0,00102 \text{ cm}^{-1} / (\text{nm}^3 \%)$ sowie $w = 0,09876 \text{ cm}^{-1} / \text{nm}^3$, kann zur Bestimmung der Porosität von applizierten Schichten des gleichen Systems mittels der FTIR genutzt werden.

Wie für die Methoden Gravimetrie, SE und RBS, gilt auch für die Analyse der Porosität mittels FTIR, dass die Genauigkeit zur Bestimmung als alleinige Methode nicht ausreichend ist. Die FTIR kann nicht zwischen Porosität und Rauheit unterscheiden. Es sollten mindestens eine oder zwei weitere Methoden eingesetzt werden, um den realen Zustand der Probe zu beschreiben. In diesem Fall zeigte sich eine lineare Abhängigkeit, allerdings kann bei anderen Materialien oder Abscheidetechniken ein anderer Zusammenhang auftreten, zudem kann eine andere Kurvenform und eine Änderung der Halbwertsbreite der Schwingungsbanden einen Einfluss auf die Berechnung haben.

Mit Hilfe der Kalibrierkurve kann die Porosität einer neuen Probe mit bekannter Schichtdicke abgeleitet werden.

4.4 Auswertung der statistischen Versuchsplanung zur Einstellung der Porosität

Die statistische Versuchsplanung ermöglicht die Optimierung von Prozessen. Sie eignet sich, am Beispiel der Porosität, zur Identifikation von signifikant beeinflussenden Anlagenparametern. Zur Bestimmung der charakteristischen Faktoren wurden Halb-Normal-, Pareto-, Haupteffektdiagramme und das Diagramm zur geschätzten Wirkungsfläche eingesetzt.

Abbildung 23 zeigt ein Halb-Normal-Diagramm zur Auswertung der Beeinflussung der Porosität durch die Anlagenparameter (A Systemdruck des ATM 220, B Brenner-Substrat-Abstand, C Verfahrensgeschwindigkeit und D Durchlaufanzahl) und deren Wechselwirkungen (AB, AC, AD, BC, BD und CD). Dreifach- und Vierfach-Wechselwirkungen werden nicht berücksichtigt. Die eingezeichnete blaue Gerade symbolisiert die Normalverteilung, d. h. alle Punkte, die nicht auf der Geraden liegen, werden als Ausreißer identifiziert und gehören zu wahren Effekten. Einen signifikanten Einfluss auf die Porosität haben die Haupteffekte Brenner-Substrat-Abstand und Durchlaufanzahl. Ob die Verfahrensgeschwindigkeit auch einen signifikanten Einfluss auf die Porosität hat, kann an dieser Stelle nicht ganz ausgeschlossen werden. Der Haupteffekt liegt nicht auf der Geraden, befindet sich aber deutlich näher an dieser, als die Haupteffekte B und D.

Da das Halb-Normal-Diagramm keine exakte Aussage zu signifikanten Einflüssen liefert und auch keine Abhängigkeit der Anlagenparameter auf die Porosität darstellt, wird zusätzlich das Pareto-Diagramm zur Auswertung herangezogen.

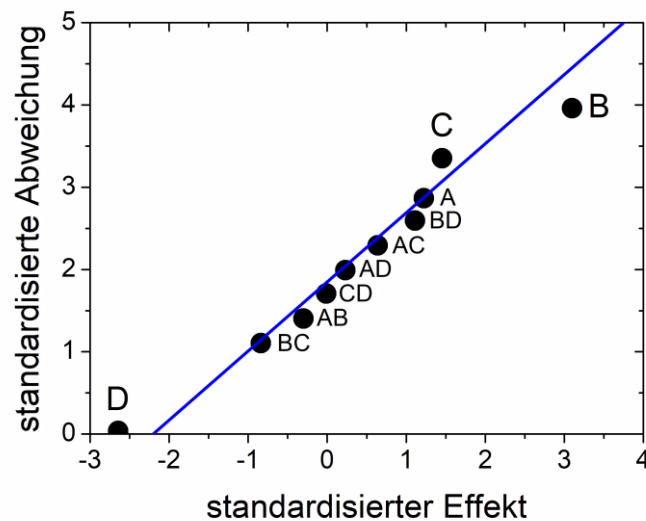


Abbildung 23: Halb-Normal-Diagramm der untersuchten Faktoren (A Systemdruck des ATM 220, B Brenner-Substrat-Abstand, C Verfahrensgeschwindigkeit und D Durchlaufanzahl) und deren Wechselwirkungen

Abbildung 24 zeigt die Auswertung der statistischen Versuchsplanung mittels Pareto-Diagramm. Der signifikante Einfluss der Effekte auf die Porosität ist durch eine Grenze (rote Linie) festgelegt. Alle Werte, die diese Grenze überschreiten, beeinflussen die Porosität. Die Wirkung der Effekte (-: untere Grenze des Effektes führt zur Erhöhung der Porosität; +: obere Grenze des Effektes führt zur Erhöhung der Porosität) ist farbig kodiert (blau bzw. grau).

Die Abhängigkeit aller Haupt- und Nebeneffekte ist in Abbildung 24 a) dargestellt. Zur Auswertung muss das Diagramm um alle nicht signifikanten Effekte reduziert werden. Dazu werden der Reihe nach von unten nach oben alle Wechselwirkungen entfernt, die die rote Linie nicht überschreiten. Nachdem jeweils ein Effekt gestrichen wurde, wird der Einfluss der anderen Effekte auf Ihre Signifikanz überprüft. Das Entfernen von Haupteffekten ist erst möglich, wenn alle Wechselwirkungen, die den gleichen Haupteffekt beinhalten, nicht mehr im Pareto-Diagramm auftauchen. Es kann dabei durchaus vorkommen, dass ein Haupteffekt keinen signifikanten Einfluss auf die zu untersuchende Zielgröße hat, aber eine Wechselwirkung dieses Haupteffektes mit einem anderen Haupteffekt die rote Linie überschreitet. Dann muss dieser nicht signifikante Haupteffekt im Pareto-Diagramm verbleiben (Sonderfall). Die Reduzierung der Effekte beeinflusst zusätzlich die Signifikanz (rote Linie). Diese Prozedur wird so lange durchgeführt, bis nur noch Effekte im Pareto-Diagramm auftauchen, die signifikant sind bzw. den Sonderfall aufweisen. Das Resultat ist in Abbildung 24 b) dargestellt.

Das reduzierte Pareto-Diagramm zeigt deutlich den signifikanten Einfluss der Haupteffekte Brenner-Substrat-Abstand und Durchlaufanzahl auf die Porosität und bestätigt die mittels

Halb-Normal-Diagramm gefundenen Resultate. Zudem kann ein signifikanter Einfluss der Verfahrensgeschwindigkeit ausgeschlossen werden. Die Porosität abgeschiedener Schichten kann gesteigert werden, wenn für die Beschichtung ein großer Brenner-Substrat-Abstand und eine niedrige Durchlaufanzahl eingestellt wird.

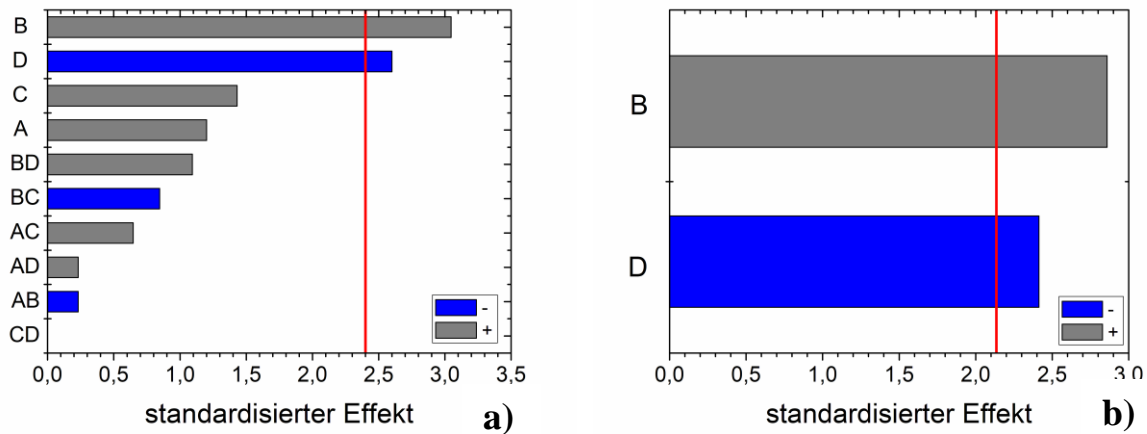


Abbildung 24: a) Pareto-Diagramm der untersuchten Faktoren und deren Wechselwirkungen
b) auf signifikante Effekte reduziertes Pareto-Diagramm

Die Effektstärke des Brenner-Substrat-Abstandes und der Durchlaufanzahl auf die Porosität ist in Abbildung 25 dargestellt. Die Abbildung repräsentiert den Einfluss der Minimal- bzw. Maximalwerte der Faktoren auf die Größe der Porosität. Sie sinkt mit abnehmenden Brenner-Substrat-Abstand und zunehmender Durchlaufanzahl. Dieses Resultat korreliert mit den Ergebnissen der Auswertung mittels Pareto-Diagramm.

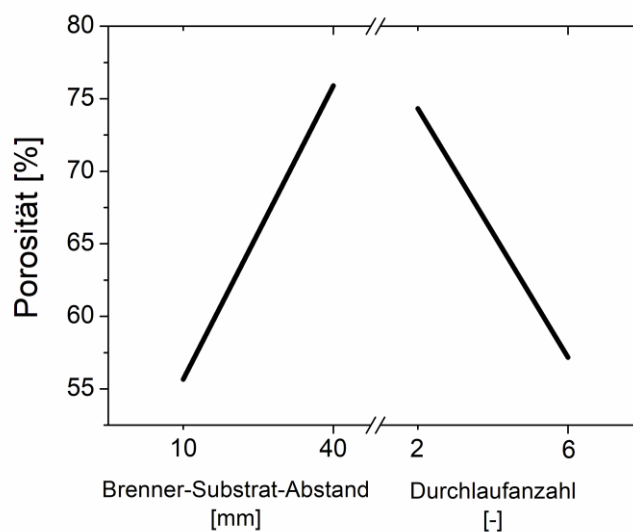


Abbildung 25: Einfluss der Haupteffekte d_{BS} und n_{BP} auf die Porosität

Abbildung 26 zeigt die Abhängigkeit der Porosität vom Brenner-Substrat-Abstand und der Durchlaufanzahl bei konstantem Systemdruck (3 bar) und konstanter Verfahrensgeschwindigkeit (125 mm s^{-1}). Generell wird auch aus dieser Auswertung ersichtlich, dass ein großer Brenner-Substrat-Abstand und eine niedrige Anzahl an Brennerdurchfahrten zu einer hohen Porosität führen.

Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, ist die Porosität das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen. Die Größe des Hohlraumvolumens wird durch die Partikelgröße und deren Form mitbestimmt, wie die makroskopischen Ergebnisse von Xu et al. an Sandpartikeln zeigen. Das minimale Leerverhältnis (*minimum void ratio*) beschreibt den Anteil des Hohlraumvolumens am Gesamtvolumen. Je näher dieses Verhältnis an 1 ist, desto geringer ist das Hohlraumvolumen. Xu et al. demonstrierten mit Abnahme der Partikelgrößen eine Zunahme des minimalen Leerverhältnisses [137]. Mit steigendem Brenner-Substrat-Abstand haben die entstehenden Partikel mehr Zeit zu wachsen und zu agglomerieren (Reaktionszeit, siehe Abschnitt 2.1). Infolgedessen entstehen größere Partikeldurchmesser, was wiederum zu höherer Porosität führt. Dies steht im Widerspruch zu den von Xu et al. gefundenen Ergebnissen und hängt mit den unterschiedlichen Verdichtungsmechanismen von millimeter- und nanometergroßen Partikeln zusammen. Diese Betrachtung lässt sich nur anwenden, wenn die ankommenden Partikel sich nicht verbinden (Sinterung) oder bewegen (Diffusion) würden.

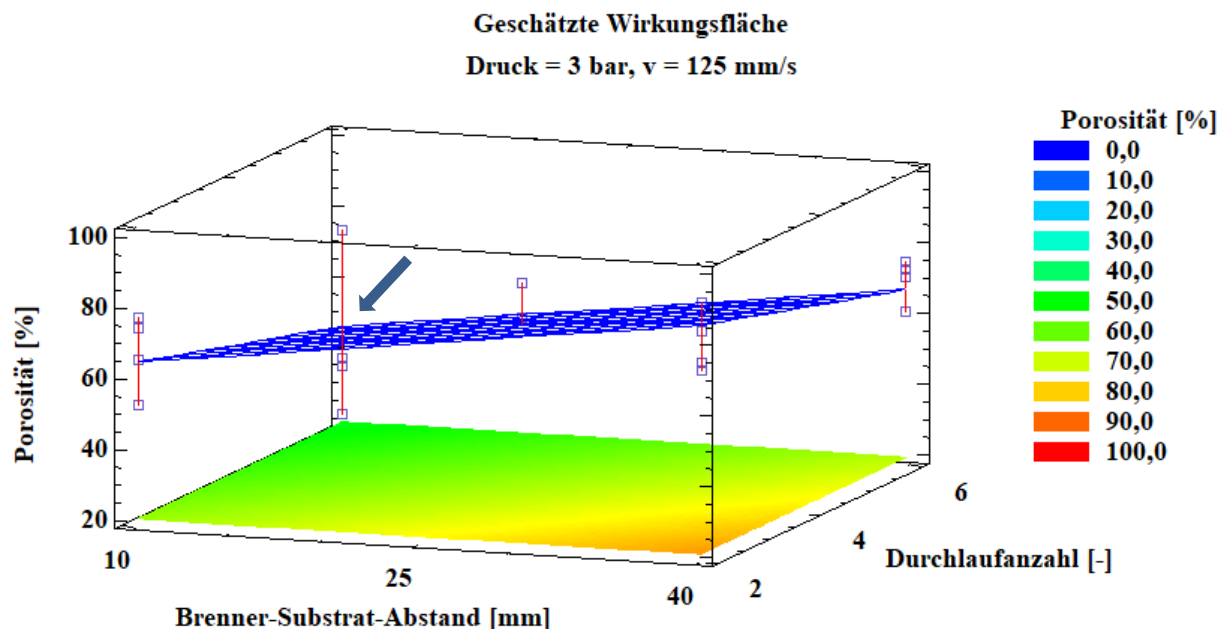


Abbildung 26: Diagramm der geschätzten Wirkungsfläche: Porosität in Abhängigkeit vom Brenner-Substrat-Abstand und der Durchlaufanzahl bei konstantem Systemdruck von 3 bar und konstanter Verfahrensgeschwindigkeit von 125 mm s^{-1} . Die weiteren eingezeichneten Punkte demonstrieren reale Daten für die anderen festen Einstellungen von Systemdruck und Verfahrensgeschwindigkeit im Minimum bzw. Maximum.

Bei niedrigen Substrattemperaturen sind die ankommenden Partikel unbeweglicher [6]. Ein Effekt, der durch eine erhöhte Durchlaufanzahl ausgelöst wird, ist neben einer erhöhten Menge an Beschichtungsmaterial die Zunahme der Substrattemperatur. Dadurch kommt es zu einem Sinter-Effekt, bei dem die Partikel sich verdichten und Porenräume aufgefüllt werden. Insofern ist es bemerkenswert, dass die Verfahrensgeschwindigkeit keinen signifikanten Einfluss auf die Porosität hat, da bei sehr langsamen Geschwindigkeiten eine erhöhte Interaktionszeit besteht. Beim Betrachten von Abbildung 26 (Pfeil) fällt aber auf, dass der Eckpunkt ($d_{BS} = 10$ mm und $n_{BP} = 6$) sehr starke Schwankungen aufweist. Bei niedrigem Druck und langsamer Geschwindigkeit ist die Porosität geringer als bspw. bei hohem Druck und großer Verfahrensgeschwindigkeit. In den anderen Ecken des Versuchsplanes ist diese Änderung nicht so deutlich. Die Porosität lässt sich folglich am besten bei festen Werten von d_{BS} und n_{BP} , wie oben beschrieben, und Änderung der anderen Anlagenparameter beeinflussen.

Die in diesem Abschnitt gefundene Abhängigkeit der Porosität vom Brenner-Substrat-Abstand und von der Durchlaufanzahl gilt lediglich für den untersuchten Faktorraum und bei Festhalten der anderen CCVD-Parameter. Diese Abhängigkeit kann sich ändern, wenn der Faktorraum verändert oder Parameter hinzugefügt oder entfernt werden. Eine umfangreiche Analyse der anderen Parameter ist aber nicht zwingend notwendig, da eine große Breite an Porosität (25 – 90 %) innerhalb dieses Faktorraums erzeugt werden konnte. Sie wird erst notwendig, wenn weitere Schichteigenschaften bei einer bestimmten Porosität erzielt werden sollen, bspw. eine 100 nm dicke SiO_{2-x} -Schicht mit einer Porosität von 40 %.

4.5 Porenanalyse

Für die folgenden Analysen werden die Porengrößen entsprechend der Klassifizierung nach Dubinin [87] in Makroporen > 50 nm, Mesoporen von $50 < d < 2$ nm und Mikroporen < 2 nm grob aufgeteilt.

4.5.1 Betrachtung der Makroporen

Zur Untersuchung von Makroporen eignet sich die Stereologie. Mittels SEM oder STEM bei unterschiedlichen Vergrößerungen ist ein Nachweis von Poren im Größenbereich von 50 nm und größer gut darstellbar. Anhand von Oberflächentopographien, Bruchkanten und

FIB-Lamellen soll innerhalb der porösen Siliciumoxidschichten auf Poren dieser Größenordnung rückgeschlossen werden.

Abbildung 27 zeigt die Bruchkanten a) und d), Oberflächentopographien b) und e) sowie die FIB-Lamellen-Querschnitte c) und f) der Proben A (oben) und E (unten). In der Abbildung 27 a) und d) sind die Proben leicht zum Elektronenstrahl gekippt. Auf Grund dessen, sind im Hintergrund weitere Strukturen der Schicht erkennbar. Die Abbildungen c) und f) besitzen einen schwarzen Hintergrund, der durch das mittels Ionenstrahl aufgebrauchte Platin entsteht. Die jeweiligen Querschnittsaufnahmen deuten auf keinerlei Poren größer als 50 nm hin. Im Vergleich der Bruchkanten (a) und d)) zu den FIB-Lamellen (c) und f)) gibt es Unterschiede. Die durch den Bruch entstandene mechanische Beanspruchung verändert die Struktur an der Bruchkante. Feine und poröse Strukturen werden dadurch zerstört.

Aus den STEM-Aufnahmen lassen sich Bereiche abgrenzen, die auf Poren hinweisen können. In Abbildung 27 c) sind innerhalb der Siliciumoxidschicht (weiße Struktur) schwarze Bereiche (rote Kreise) zu erkennen. Diese Bereiche entstehen durch das in die Zwischenräume eingedrungene Platin.

Abbildung 27 f) weist eine deutlich andere Struktur der SiO_{2-x} -Schicht auf. Die Zwischenräume sind nicht so deutlich abgegrenzt und groß ausgeprägt, wie die in Abbildung 27 c). Es sind kleinere Strukturen zu finden, die auf deutlich kleinere Poren hinweisen könnten.

Zu bedenken gilt allerdings, dass es sich bei den Querschnittsaufnahmen nur um 2D-Abbildungen handelt. Es kann nicht garantiert werden, dass es sich bei den gefundenen Fehlstellen um tatsächliche Poren handelt. Aus den Oberflächenaufnahmen (b) und e)) geht hervor, dass bei diesen beiden Proben Partikeltürme aus SiO_{2-x} aufgewachsen sind. Es gibt viele Zwischenräume die miteinander verbunden sind.

Nach Choquette und Prey würde es sich um die strukturselektiven Porositätstypen interpartikulär und Bunker handeln [78]. Ob es sich um offene Poren des Typs Sackgassenpore oder Durchgangspore handelt [82], kann an dieser Stelle nicht eindeutig gesagt werden.

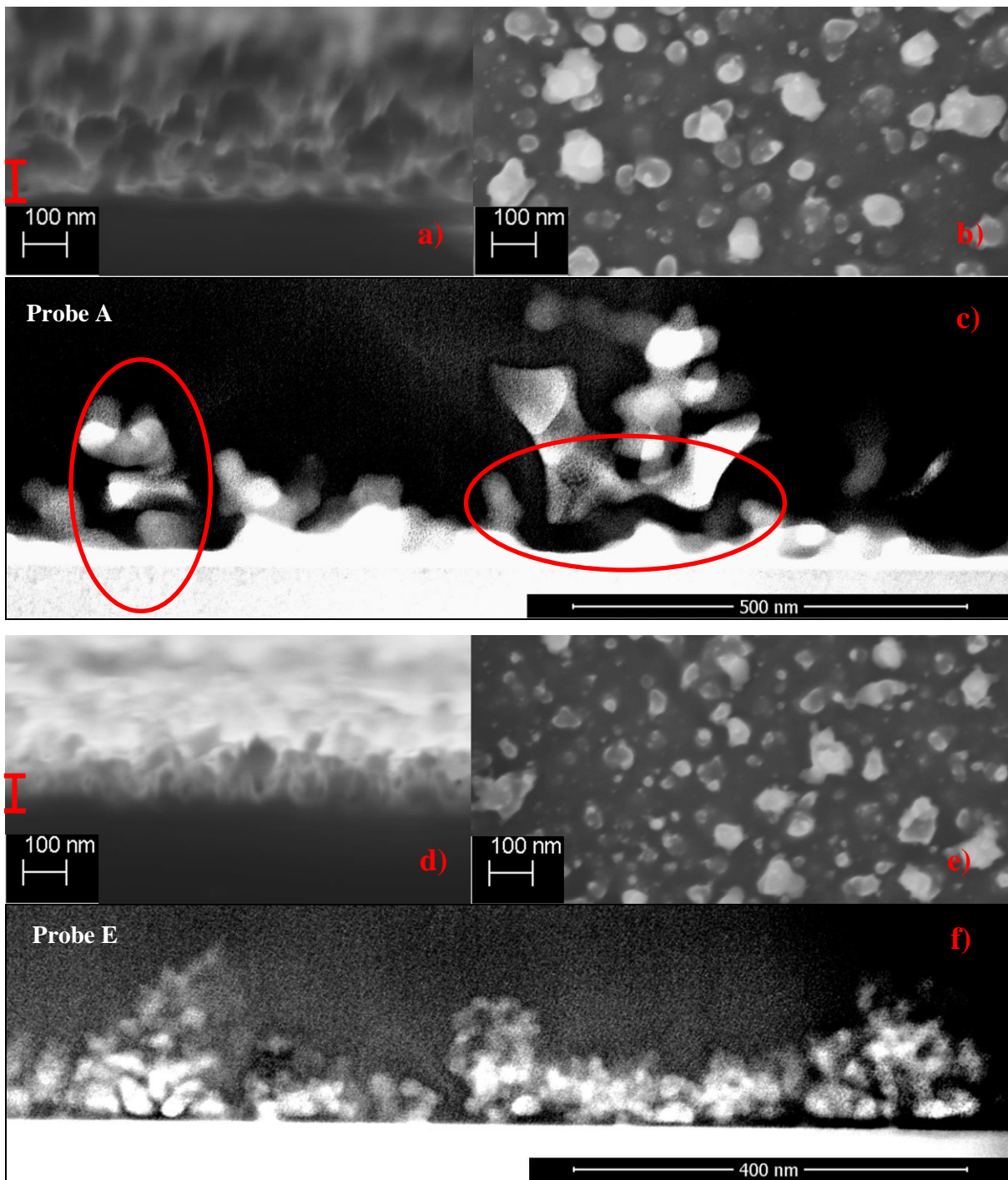


Abbildung 27: Typische SEM- und STEM-Abbildungen poröser Siliciumoxidschichten: Bruchkanten a) und d), Oberflächentopographien b) und e) sowie FIB-Lamellen-Querschnitte c) und f) der Probe A und der Probe E auf Si-Wafer

4.5.2 Untersuchung der Mesoporen

Aus der Stereologie-Analyse ging hervor, dass durchaus Poren im Bereich von 2 - 50 nm vorhanden sein können. Zur Analyse der Mesoporen eignen sich die Stickstoff-BET und die ellipsometrische Porosimetrie.

Wie aus den Krypton-BET-Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.2) hervorgeht, ist die durch die SiO_{2-x} -Abscheidung erzeugte Fläche zu gering, um sie mittels Stickstoff-BET analysieren zu können.

Mit Hilfe der ellipsometrischen Porosimetrie kann die Porengrößenverteilung berechnet werden. Aus der Änderung des Brechungsindex durch Änderung der relativen Luftfeuchte (vgl. Abbildung 19 im Abschnitt 4.2) kann über die Lorentz-Lorenz-Gleichung die Änderung des adsorbierten Volumens in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte berechnet werden. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 28 a) dargestellt. Das Kelvin-Model (Formel (18) im Abschnitt 2.3.2) erlaubt die Bestimmung der Porengrößenverteilung aus der in Abbildung 28 a) dargestellten Abhängigkeit. Die Porengrößenverteilung ist in Abbildung 28 b) dargestellt und zeigt mehrere kleinere Peaks bei unterschiedlichen Porenradien, insbesondere bei 4 - 5, 7,5 und im Bereich von 10 - 15 nm. Signale, die in einem Bereich von kleiner 2 nm liegen und den Mikroporen zugeordnet werden, können mit dem Kelvin-Model nicht beschrieben werden (Eingrenzung blaue Linie in der Abbildung), dafür wird ein anderes Model angewandt. Dieses wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Im Gegensatz zur Literatur sind die gefundenen Peaks nicht stark ausgeprägt. Boissiere et al. erzeugten Siliciumoxid-Schichten aus TEOS über einen Dip-Coating-Prozess. Die Schichtdicken lagen bei 110 bis 170 nm. Die Abhängigkeit des adsorbierten Volumens zeigt, nicht wie in Abbildung 28 a), eine Hysterese. Die Darstellung der Porengrößenverteilung weist signifikante Peaks auf [95]. Die von Baklanov et al. abgeschiedenen Xerogele besaßen eine deutlich größere Schichtdicke (ca. 450 nm). Die in dieser Arbeit gefundene Porengröße liegt in einem ähnlichen Bereich von 5 nm [102].

Dass die gefundenen Peaks nicht so stark ausgeprägt sind, liegt an einer zu geringen Porenanzahl. Da die Porosität der abgeschiedenen Schichten allgemein sehr groß war, 75 % der Schichten (siehe Anhang A) besaß eine Porosität größer 50 %, ist die Anzahl an Poren in diesem Größenbereich eher gering. Vielmehr existieren große Zwischenräume, die sich nicht in Form von Kanälen ausbilden. Die gefundenen Werte (4 - 5, 7,5 und 10 - 15 nm) liegen in der gleichen Größenordnung, wie an ihrem mesoporösen Pulver-Gegenstück, gemessen durch

Stickstoffporometrie, und anderen mesoporösen Filmen, analysiert mittels ellipsometrischer Porosimetrie [138–140].

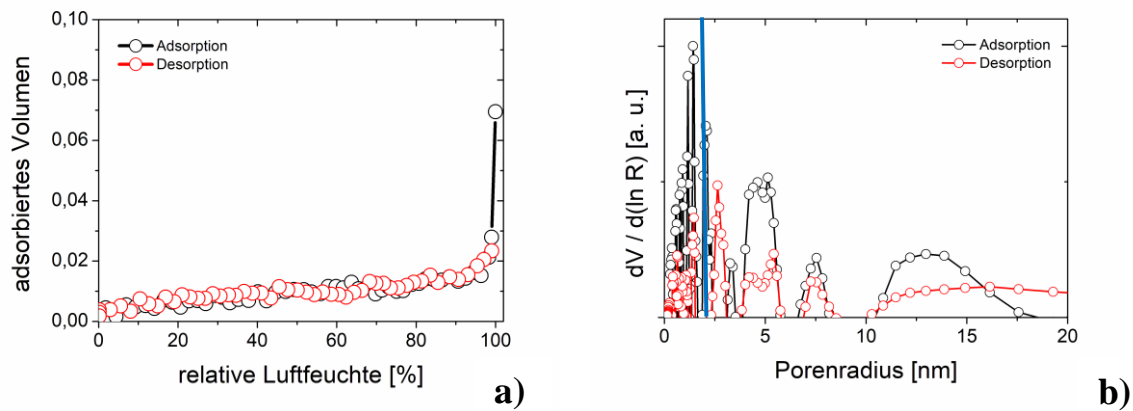


Abbildung 28: a) adsorbiertes Volumen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und b) Porengrößenverteilung nach dem Kelvin-Model für die Probe 10 (zuverlässig ab 2 nm)

4.5.3 Analyse der Mikroporen

Für die Berechnung der Porengrößenverteilung im Bereich von kleiner 2 nm finden sich in der Literatur zahlreiche Hinweise [141–146]. Dultsev bestimmt die Mikroporengrößen an porösen Zirkon-TMLK-Schichten. Er verwendet dabei verschiedene Formeln, die gegenüber der früheren Theorie die Form der Pore (Schlitz oder Zylinder) mit einbeziehen [147]. Zur Berechnung der Größenverteilung von Mikroporen wurde ursprünglich die Dubinin-Radushkevich-Gleichung entwickelt [148]. Die Theorie wurde in der Vergangenheit durch zahlreiche Annahmen und Spezialfälle (z. B. für aktivierten Kohlenstoff) modifiziert [149].

Da über die Porenform der SiO_{2-x} -Schichten nichts bekannt ist und über die Fläche ein homogenes System vorliegt, wird zur Berechnung der Porengrößenverteilung für Mikroporen die Dubinin-Radushkevich-Gleichung angewendet. Abbildung 29 zeigt die Porengrößenverteilung. Innerhalb eines Größenbereiches von 0,2 bis 1,4 nm sind keine Peaks zu finden. Das führt wiederum zu der Annahme, dass keine Mikroporen vorhanden sind.

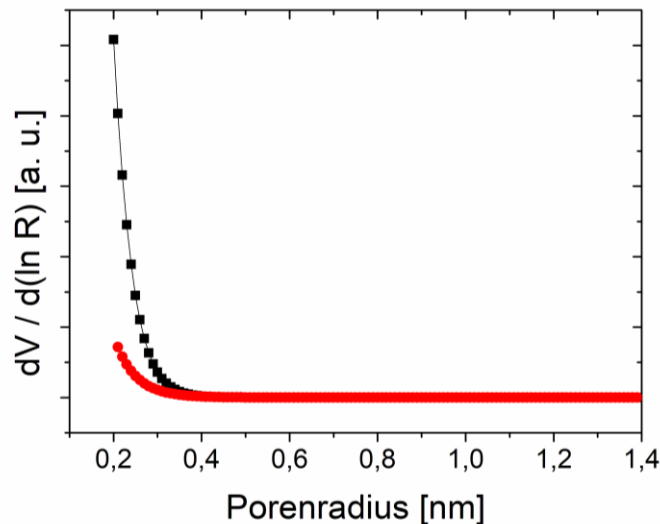


Abbildung 29: Bestimmung der Mikroporengröße mit Hilfe der Dubinin-Radushkevich-Gleichung am Beispiel von Probe 10

Um diese Annahme zu bestätigen oder zu widerlegen, ermöglicht die hochaufgelöste TEM die Analyse von Mikroporen. Abbildung 30 zeigt die TEM-Abbildung einer Siliciumoxidschicht der Probe A. Die dunklen Strukturen sind das mittels Elektronenstrahl aufgebrauchte Platin und die weiße Struktur ist die Siliciumoxidschicht. Die Untersuchungen erfolgten an drei Positionen, Grenzfläche Siliciumwafer/Siliciumoxidschicht, Übergang des kompakten zum porösen Anteil der Siliciumoxidschicht und ein Siliciumoxidpartikel in Oberflächennähe. Die Vergrößerung 1 zeigt deutlich die Gitterstruktur des Siliciumwafers. Auf dem Wafer befindet sich ein ca. 2 nm breiter Streifen, der die natürliche Oxidschicht des Wafers darstellt. Die Oxidschicht besitzt keine Gitterstruktur und ist demnach nicht kristallin. Die kompakte Siliciumoxidschicht auf dem natürlichen Oxid weist ebenfalls keine Gitterstruktur auf. Dieses Ergebnis bestätigt die in Abschnitt 4.1 durchgeführten GIXRD-Untersuchungen zum Nachweis kristalliner Phasen innerhalb der abgeschiedenen Schicht. Innerhalb der kompakten Schicht sind keine Mikroporen nachweisbar. Das gleiche Ergebnis liefern die Vergrößerungen 2 und 3. Der Übergang vom kompakten zum porösen Anteil zeigt nicht kristallines SiO_{2-x} und keine Mikroporen, auch innerhalb der Partikel ist das Siliciumoxid nicht kristallin und vollständig kompakt. Auf den Oberflächen der SiO_{2-x} -Partikel (Vergrößerung 2 und 3) sind ca. 5 nm breite kugelige Strukturen zu erkennen. Es ist nicht eindeutig zu erkennen, ob diese Strukturen Poren oder Platin sind.

Zum Vergleich, insbesondere auch von unterschiedlicher Porosität, werden TEM-Untersuchungen an Probe E durchgeführt (Porosität Probe A: 38 % und Probe E: 75 %). Die TEM-Analysen an Probe E (Abbildung 31) wurden an zwei Positionen, innerhalb der Schicht und an der Grenzfläche zum Siliciumwafer, durchgeführt. Vergrößerung 1 zeigt den gleichen

Zustand der SiO_{2-x} -Schicht, der bereits in Abbildung 30 beobachtet werden konnte. Die Schicht ist nicht kristallin und kompakt. Es sind keine Mikroporen vorhanden. Vergrößerung 2 zeigt eine interessante Abbildung. Neben den gleichen Ergebnissen (nicht kristallin und kompakt) scheint das Partikel kaum eine Bindung mit dem Substrat zu besitzen. Die schwarzen Stellen zwischen Partikel und dem Substrat weisen auf eingedrungenes Platin hin. Der Durchmesser dieser Hohlräume beträgt ca. 2,5 nm. Aus der zweidimensionalen Abbildung geht die tatsächliche Ausbildung von Poren nicht hervor. Ein Nachweis auf Zwischenräume, der durch das Zusammenlagern der Partikel entsteht, konnte aber mit Hilfe der hochaufgelösten TEM nachgewiesen werden. In Vergrößerung 2 ist mittig auf der linken Seite eine Gitterstruktur zu sehen. Die kugeligen 5 nm breiten Strukturen resultieren vom Platin und nicht von Poren bzw. dem kristallinen Siliciumoxid.

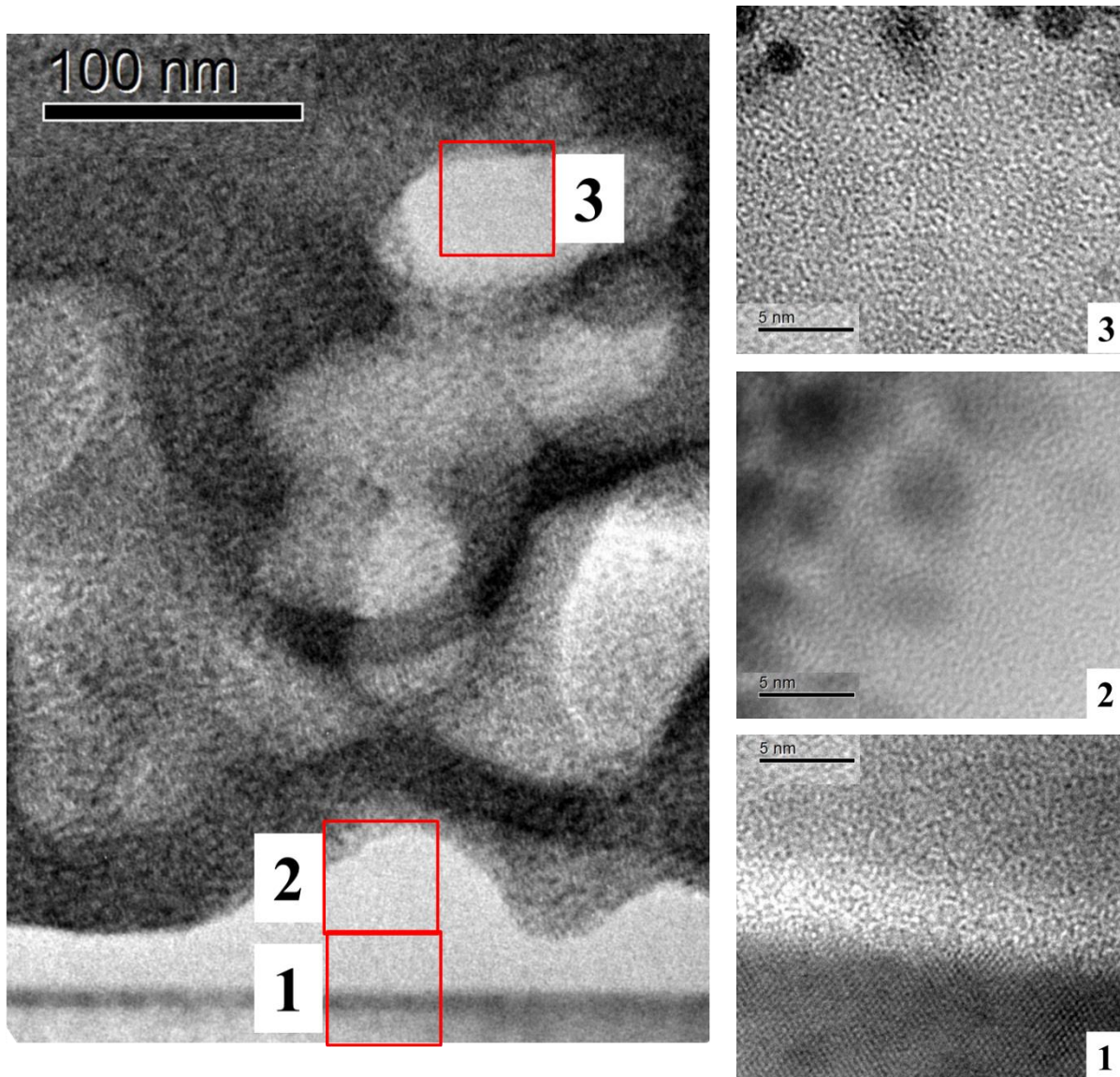


Abbildung 30: Hochaufgelöste TEM-Abbildungen einer Siliciumoxidschicht am Beispiel von Probe A zur Analyse von Mikroporen

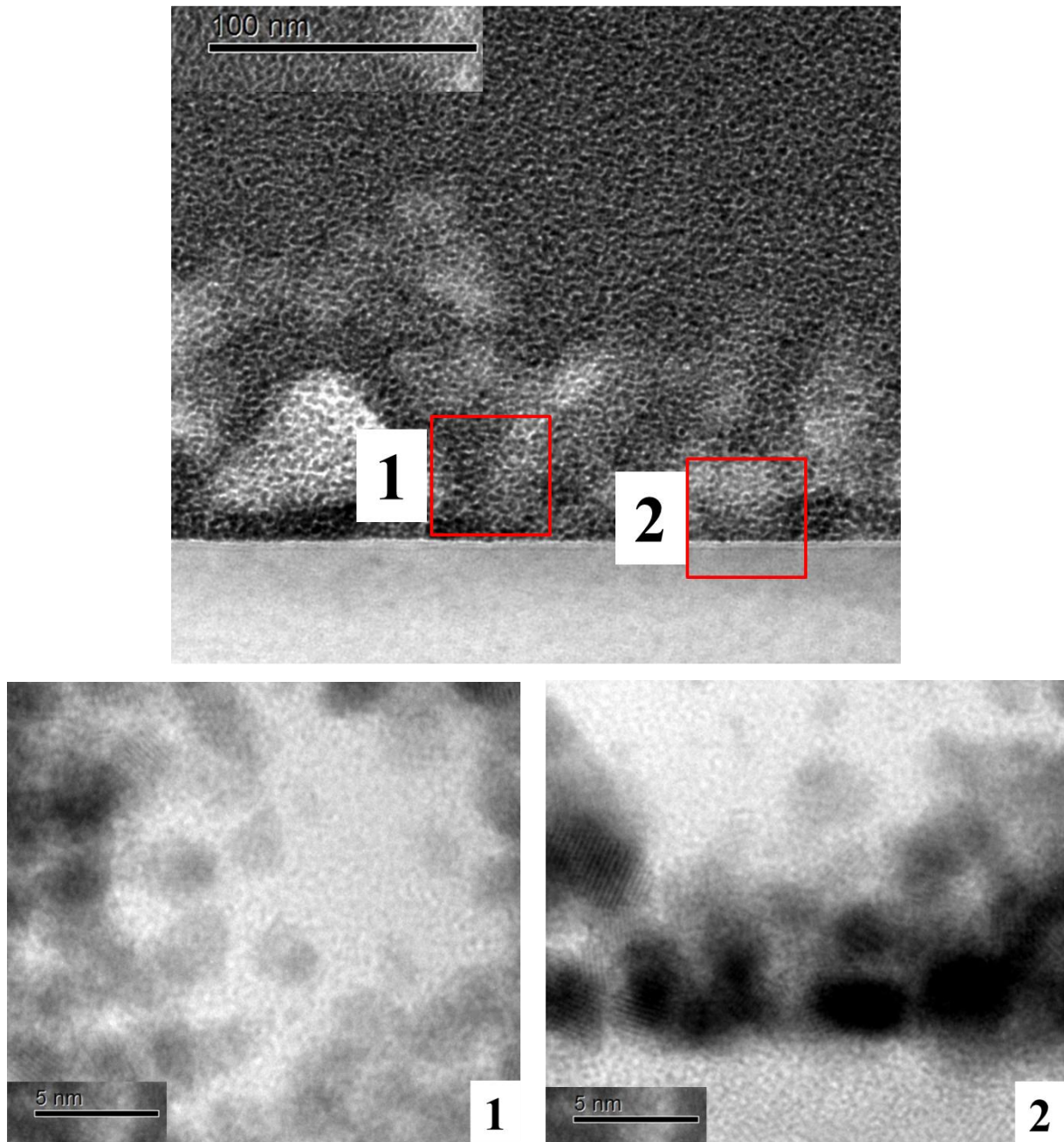


Abbildung 31: Hochaufgelöste TEM-Abbildungen einer Siliciumoxidschicht am Beispiel von Probe E zur Analyse von Mikroporen

4.5.4 Simulationen zur Porenentstehung

Reaktive Molekulardynamische- (rMD-) und Molekulardynamische- (MD-) Simulationen ermöglichen die Modellierung der Bildung chemischer Bindungen und Netzwerke in der Flamme und der Entstehung und des Wachstums von Schichten an der Substratoberfläche.

Die Bildung der chemischen Bindung und des Netzwerkes ist in Abbildung 32 dargestellt. Das simulierte Volumen besitzt eine Größe von $V = (5,6 \text{ nm})^3$. In der Abbildung sind die Siliciumatome gelb, nichtbrückenbildende Sauerstoffatome (NBO) rot, brückenbildende Sauerstoffatome (BO) grün und Wasserstoffatome blau gekennzeichnet. Die Darstellung zeigt die momentanen Atompositionen in der Projektion auf die xy-Ebene. Abbildung 32 a) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Ausgangszustandes bei $t = 0 \text{ ns}$, bei dem 1024 zufällig verteilte $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Moleküle (im Ausschnitt 12 $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Moleküle) in einer kubischen Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen angeordnet sind. Abbildung 32 b) bis d) zeigt den zeitlichen Verlauf der Polymerisationsreaktion bei $T = 1773 \text{ °C}$ nach einer Zeit von $t = 0,375 \text{ ns}$, 3 ns und 12 ns . Anhand von Abbildung 33 lässt sich die Zunahme des Anteils brückenbildender Sauerstoffatome f_{BO} im Zeitraum bis 12 ns nachvollziehen. Die Zunahme an BO ist in den ersten Nanosekunden sehr hoch, der Anstieg nimmt nach ca. 3 ns bereits ab und verflacht bei ca. 10 ns . Dies hängt mit der Vernetzung der Si- und O-Atome zusammen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Mikroporen durch die starke Vernetzungsreaktion innerhalb kurzer Zeit nicht entstehen können, die Reaktionszeit zur Schichtabscheidung ist deutlich größer.

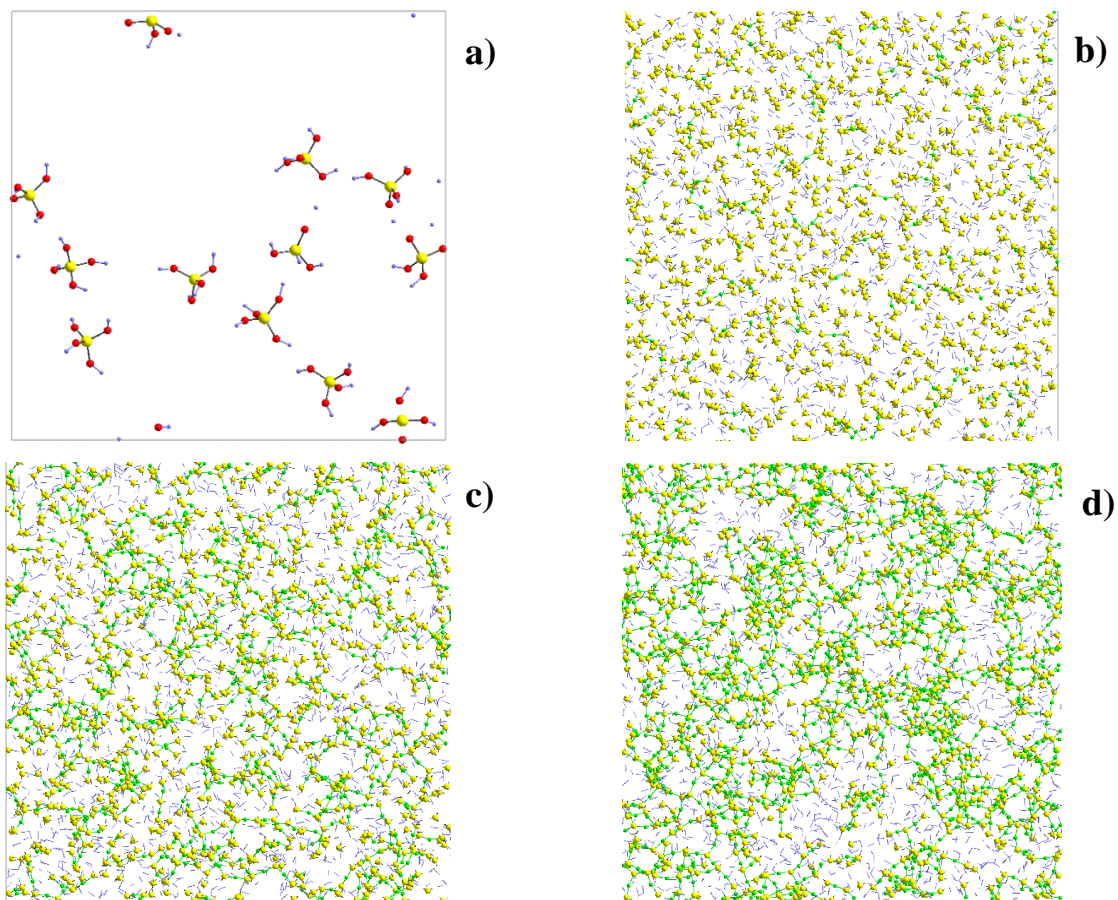


Abbildung 32: Reaktive Molekulardynamische-Simulation zur Bildung von chemischen Bindungen und Netzwerk in der Flamme bei 1773 °C ; a) Ausgangszustand $t = 0 \text{ ns}$, b) $t = 0,375 \text{ ns}$, c) $t = 3 \text{ ns}$ und d) $t = 12 \text{ ns}$

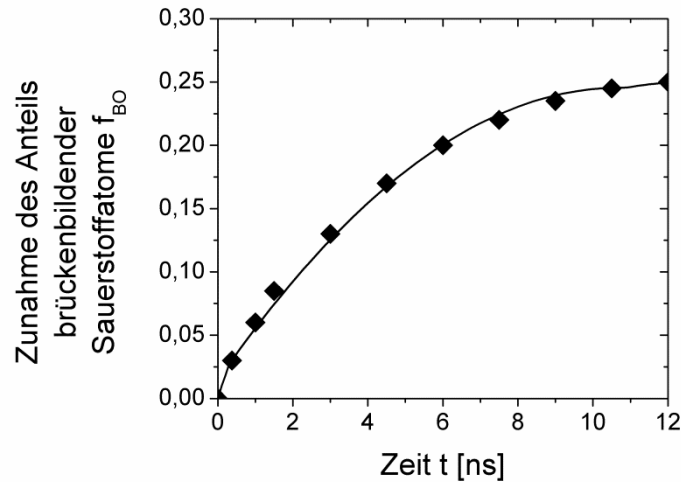


Abbildung 33: Zunahme des Anteils an brückenbildenden Sauerstoffatomen f_{BO}

Insbesondere die aus Abbildung 32 gewonnenen Erkenntnisse zur Entstehung des Netzwerkes bilden eine gute Grundlage für anschließende MD-Simulationen (Abbildung 34) zum Schichtwachstum. Die Simulation startet zu einem späteren Zeitpunkt, als die rMD-Simulation endete. In Abbildung 34 a) sind zwei unter bestimmten Randbedingungen entstehende Siliciumdioxid-Cluster dargestellt (vgl. Abbildung 2 in Abschnitt 2.1). Insgesamt wurden 411 Atome simuliert, die auf Silicium (gelb) und Sauerstoff (rot) aufgeteilt sind. Die simulierten Partikel besitzen einen Durchmesser von 1,6 nm (es wurde keine andere Partikelgröße für die Simulation angenommen). In Abbildung 34 b) ist die fortgeschrittene Netzwerkbildung durch Aggregation von insgesamt 4 Partikeln in der Flamme ($T = 2273 \text{ °C}$) dargestellt ($N = 822$). Die Agglomerate vernetzen nur an ihren Randbereichen und lassen Platz für Hohlräume, aus denen später die in geringer Anzahl gefundenen Mesoporen entstehen können. Zumindest aber liefern Sie einen Hinweis auf die entstehende Porosität, die, wie in Abschnitt 4.2 und 4.3 gezeigt, bestimmt wurde. Abbildung 34 c) zeigt den Beginn des Schichtwachstumsprozesses. Die SiO_{2-x} -Agglomerate werden auf nicht kristallines SiO_2 deponiert. Dabei verbleiben, wie in der xz-Ebene gut zu sehen, innerhalb der ca. 3 nm dicken Schicht Hohlräume. Die Affinität der Partikel zur Oberfläche scheint anders zu sein, als die Affinität zu anderen Partikeln. Allerdings können aus der zy-Projektion keine Hohlräume nachvollzogen werden. Dies führt zu der Vermutung, dass bei Vergrößerung der y-Ebene auf ebenfalls 5,6 nm die Hohlräume, zumindest teilweise, durch zusammengelagerte Partikel aufgefüllt werden oder durch die Dicke der projizierten Schicht nicht zu sehen sind. Allerdings zeigt die Darstellung das säulenartige Wachsen der Schichtstruktur, wie in Abbildung 13 in Abschnitt 4.1 dargestellt.

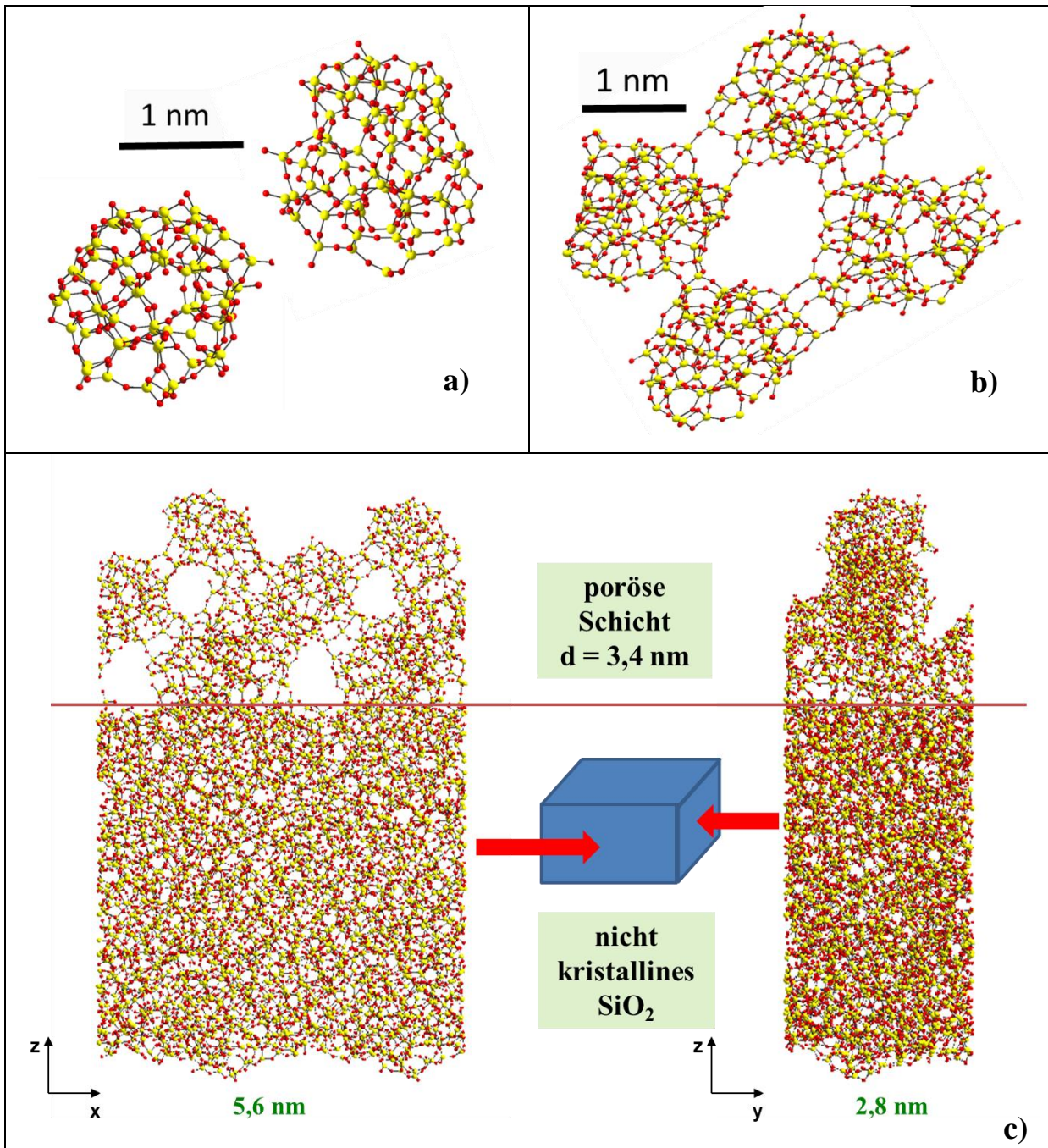


Abbildung 34: Molekulardynamische-Simulation zu a) Siliciumoxid-Cluster, b) in der Flamme entstehende Agglomerate und c) Schichtwachstum einer porösen Siliciumoxidschicht

Die flammenpyrolytische Abscheidung von SiO_{2-x}-Schichten erlaubt eine gezielte Steuerung der Porosität der abgeschiedenen Schichten. Innerhalb des gewählten Parameterfeldes (DoE) war es möglich, die Porosität zwischen 21 und 93 % zu variieren. Im Vergleich zu bisherigen Untersuchungen mit anderen Abscheidemethoden (Porosität 10 – 50 %) [41,42] deckt die Abscheidung mittels CCVD einen signifikant größeren Porositätsbereich ab. Lediglich durch die Einstellung der Abscheideparameter ist eine unterschiedliche Porosität der Schicht möglich, wohingegen bei anderen Methoden ein zusätzlicher Arbeitsschritt (Ätzen, Template)

notwendig ist [48,49]. Allerdings wird die Porosität maßgeblich durch eine offene Struktur und säulenartiges Wachstum der Schicht bestimmt. Eine Vielzahl an Querverbindungen, erzielt durch Poren, konnte mit Hilfe der Abscheidung *via* CCVD nicht erreicht werden. Andere Verfahren erzeugen mit geringem Aufwand Poren und Porengrößenverteilungen innerhalb der applizierten Schichten [95,102]. Es konnten zum ersten Mal Poren in flammenpyrolytischen SiO_{2-x} -Schichten nachgewiesen werden. Die rMD- und MD-Simulationen lieferten einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis des Schichtwachstums von CCVD-Schichten.

5 Funktionalisierung der porösen Siliciumoxidmatrix

Die Wirkungsweise verschiedener Materialien kann durch unterschiedliche Varianten gestärkt werden. Dazu zählen bspw. Form und Struktur sowie die chemische Bindung des Materials. Bestimmte Funktionen benötigen eine besonders große Oberfläche, um ihre Auswirkung zu erhöhen.

Der CCVD-Prozess erlaubt eine Funktionalisierung durch Änderung der Form und Struktur, aber auch der chemischen Bindung, z. B. in Abhängigkeit der Prozessparameter. Eine Vergrößerung der Oberfläche ist mit Hilfe der Flammenpyrolyse durch gleichzeitige Abscheidung von Matrixmaterial und funktionellem Material aber auch durch das nachträgliche Beschichten einer porösen Grundmatrix möglich. Im Folgenden wird jede Variante an einem Beispiel demonstriert.

5.1 Manganoxide als Beispiel für eine nachträgliche Funktionalisierung

5.1.1 Abscheidung und Analyse reiner Manganoxidschichten

In diesem Kapitel sollen Erkenntnisse zu Morphologie und Struktur reiner mittels CCVD abgeschiedener Manganoxidschichten gewonnen werden sowie die Bestimmung der vorhandenen chemischen Bindungen und deren gezielte Einstellung erfolgen.

Die zu analysierenden Schichten wurden mit aus den in Tabelle 6 zusammengefassten Parameterkombinationen hergestellt. Hierfür erhalten die Proben folgende Codierung: eine Probe mit geringem Anteil an Sauerstoff in der Flamme (wO), d. h. bei einem Propan:Luft-Verhältnis von 4,2:60, einem geringen Brenner-Substrat-Abstand von 5 mm (5), einer geringen Brennerdurchlaufanzahl von 20 (-20), abgeschieden bei Raumtemperatur (-RT) der Heizplatte hat die Codierung wO5-20-RT. Im Umkehrschluss heißt das für die Codierung vO25-100-400, dass es sich um die Parameterkombination 3,2:80 (Propan:Luft-Verhältnis), 25 mm Brenner-Substrat-Abstand, 100 Brennerdurchläufe und 400°C der Heizplatte handelt. Für die folgenden Untersuchungen in diesem Abschnitt werden zunächst die Parameterkombinationen mit 20 Brennerdurchläufen bei Raumtemperatur auf Si-Wafer und Floatglas abgeschieden und charakterisiert (wO5-20-RT, vO5-20-RT, wO25-20-RT und vO25-20-RT).

Die mit 20 Brennerdurchläufen und bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten waren (auf den Glassubstraten visuell nachvollziehbar) homogen hellbraun und transparent. Eine Masken-Methode wurde auf den Glassubstraten angewendet, um eine Stufe für anschließende Schichtdickenuntersuchungen durchzuführen. Leicht entfernbares Material (Permanentmarker, Faber-Castell F) wurde in Form einer Linie auf dem Substrat aufgetragen. Nach der Beschichtung löste sich der Strich im Ultraschallbad (10 min in Isopropanol; nur diese Proben im Ultraschall). Eine scharfe Kante war das Resultat.

Die Schichtdicken der mittels Profilometrie untersuchten Proben lagen bei den mit geringem Brenner-Substrat-Abstand applizierten Proben (wO5 und vO5) bei 6 ± 2 nm und bei denen mit größerem Brenner-Substrat-Abstand (wO25 und vO25) bei 14 ± 3 nm. Bei großem Brenner-Substrat-Abstand entstehen größere Schichtdicken. Unter Berücksichtigung der Partikelbildung in der Flamme (siehe Abbildung 2 in Abschnitt 2.1) ist dies ein erwartetes Ergebnis. Die Partikel haben mehr Zeit zu wachsen und zu agglomerieren. Größere Partikel führen, in Analogie zur Schichtbildung bei der SiO_{2-x} -Abscheidung, zu dickeren Schichten mit höherer Porosität.

Zur Untersuchung des Schichtwachstums und der Ausbildung der Rauheit wurden SEM- und AFM-Analysen durchgeführt. In Abbildung 35 sind beispielhaft für die Proben wO5-20-RT und vO25-20-RT die SEM- und AFM-Aufnahmen dargestellt. Aus den Abbildung 35 a) und c) geht hervor, dass die bei geringem Brenner-Substrat-Abstand abgeschiedenen Manganoxidschichten eine rauere Struktur mit größeren Partikeln aufweisen. Die bei großem Brenner-Substrat-Abstand applizierten Schichten (Abbildung 35 b) und d)) weisen dagegen eine homogenere Schicht mit wenigen großen Partikeln auf. Die bestimmte Rauheit R_q war 57 nm (wO5-20-RT) und 16 nm (vO25-20-RT). Die von Schinkinger untersuchte Abhängigkeit des Brenner-Substrat-Abstandes auf die Entwicklung der Schichtrauheit bei der Abscheidung von SiO_{2-x} auf verzinktem Stahl zeigte ein ähnliches Ergebnis [150]. Struppert untersuchte zusätzlich zum Brenner-Substrat-Abstand den Einfluss der Konzentration des Precursors bei der Deponierung von Siliciumoxid auf Siliciumwafern. Für die verschiedenen Abstände zeigte er eine Abnahme der Rauheit mit zunehmendem Brenner-Substrat-Abstand. Die Konzentration hatte dabei in Kombination mit dem Abstand unterschiedliche Einflüsse [5]. Interessanterweise ist die Rauheit der Schicht viel größer als die eigentliche Schichtdicke. Dies führt zu zwei Schlussfolgerungen. Die Manganoxidschichten sind nicht kompakt sondern porös, dies unterstützt die gewonnene Aussage zur Entstehung der Schicht, wonach die ankommenden Partikel sich mit bestimmten Abständen untereinander zusammenlagern. Zum anderen ist die Schicht nicht vollständig auf dem Substrat haftfest abgeschieden. Die Behandlung im Ultra-

schallbad entfernte nicht nur die Maske sondern auch einen Teil der Schicht. Dabei ist die Manganoxidschicht, die bei geringem Brenner-Substrat-Abstand abgeschieden wurde, weniger haftfest.

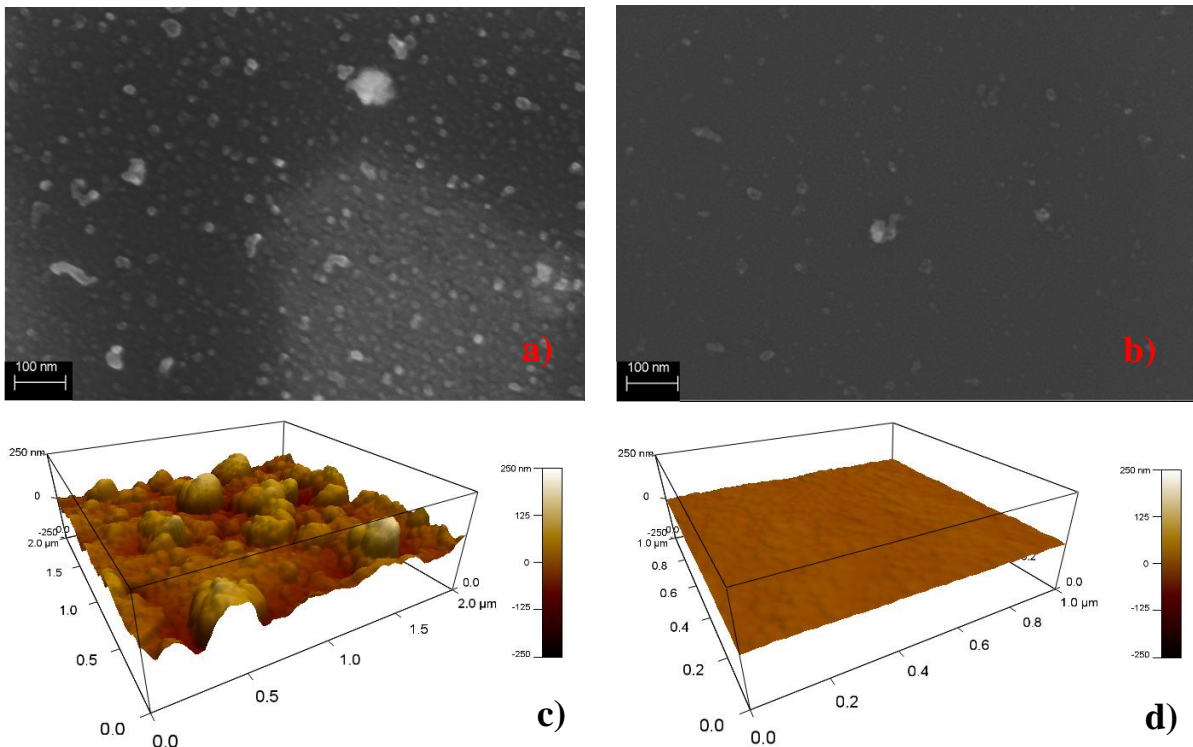


Abbildung 35: SEM- und AFM-Aufnahmen der Manganoxiddünnschichten der Parameterkombinationen wO5-20-RT a) und c) und vO25-20-RT b) und d) auf Si-Wafer

Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 35 zeigen die Bildung von kleinen isolierten Inseln (< 100 nm), aber keine geschlossene Schicht. Vermutlich erfolgen die Kristallisation und das Wachstum von Keimen schneller, als die Entstehung einer Monoschicht. Nilsen et al. demonstrierten bei der Abscheidung von Manganoxiddünnschichten mittels ALD ein ähnliches Schichtwachstum [151]. Huynh et al. beobachteten ebenfalls ein solches Wachstum ihrer mittels Elektrodeposition abgeschiedenen Manganoxidschichten [152]. Auch die Untersuchungen von Clark und Ivey zeigen das beschriebene Wachstumsverhalten [153]. Daraus resultierend, findet der Schichtbildungsprozess nach dem Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus statt [23]. Die Abscheidung von Manganoxidschichten mittels CCVD ist auf Grund der Kristallisations- und Phasenbildungsprozesse anders als bei der SiO_{2-x} -Abscheidung.

Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen unter streifendem Einfall (GIXRD) wurden durchgeführt, um die kristalline Struktur und den Bindungszustand der abgeschiedenen Manganoxidschichten zu analysieren. Abbildung 36 zeigt die Diffraktogramme der Proben wO5-20-RT (schwarz) und vO25-20-RT (rot). Das Diffraktogramm der Probe vO25-20-RT weist zwei Peaks bei ca. $28,6^\circ$ und bei $56,6^\circ$ auf, die den Netzebenen (110) und (211) des Pyrolusit

MnO₂ (PDF 81-2261; grün) zuzuordnen sind. Der hohe Sauerstoffanteil und die Abscheidung in der oxidierenden Zone der Flamme (vgl. Abbildung 3 im Abschnitt 2.1) führen zu einer sauerstoffreichen und schwach kristallinen Manganoxidschicht. Im Diffraktogramm der Probe wO5-20-RT sind keine Reflexe zu erkennen. Im 2 Θ -Bereich von 20° bis 35° und von 35° bis 45° sind zwei Erhebungen erkennbar. Diese Erhebungen stammen vermutlich von nicht kristallinen Anteilen der Manganoxidschicht. In Korrelation mit der PDF 81-2261 und der PDF 75-1090 (MnO Manganosit; blau) können diese Erhebungen nicht kristallinem MnO und MnO₂ zugeordnet werden. Die Änderung des Brenner-Substrat-Abstandes auf 5 mm führt zu einer Veränderung der Abscheidebedingungen (Änderung der Flammenzone). Die Beschichtung erfolgt nicht in der oxidierenden, sondern in der reduzierenden Zone der Flamme. Somit haben der signifikant geringere Sauerstoffanteil in der Flamme und die Änderung des Beschichtungsortes von der oxidierenden in die reduzierende Zone einen Einfluss auf den eingebauten Sauerstoff in der Schicht.

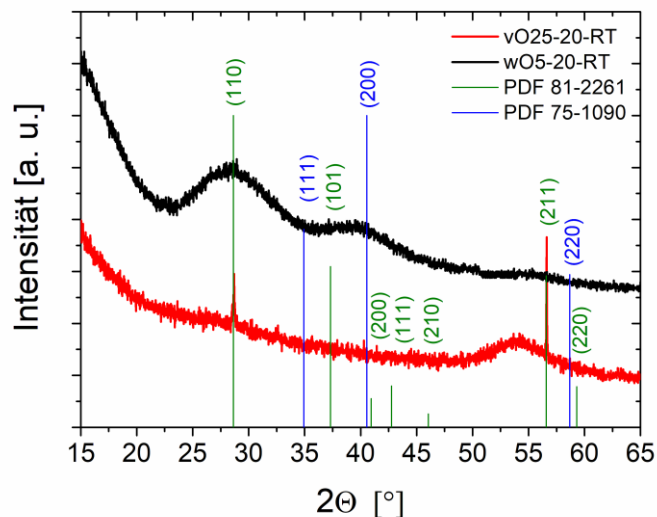


Abbildung 36: GIXRD-Untersuchungen der Proben wO5-20-RT (schwarz) und vO25-20-RT (rot) jeweils auf Si-Wafer sowie die gefundenen Referenzen PDF 81-2261 MnO₂ Pyrolusit (grün) und PDF 75-1090 MnO Manganosit (blau)

Um die gefundenen Ergebnisse zu verifizieren, werden an den Proben TEM-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 37 a) ist die TEM-Aufnahme der Probe wO5-20-RT dargestellt. Zusätzlich wurde entlang der gelb (Abbildung 37 b)) und grün (Abbildung 37 c)) eingezeichneten Striche Linien-EDX vom Kreis zum Strich durchgeführt, um einen weiteren Nachweis der Schichtelemente zu erhalten. In den EDX-Linien Profilen stehen zu

jedem Element die analysierte Linie und die entsprechenden Counts, die innerhalb einer Minute detektiert wurden.

In der TEM-Aufnahme markieren die dunklen Bereiche das aufgebrauchte Platin. Weiterhin finden sich in der Abbildung sehr helle bis weiße Bereiche. Diese entstanden bei der Präparation. An diesen Stellen befindet sich kein Material, weshalb die Elektronen ungestört den Detektor erreichen können. Dies zeigt sich insbesondere im Linien-EDX entlang des grünen Striches. Das Signal des Platins, das an der Stelle des grünen Striches bis auf den Siliciumwafer gedrungen ist, und aller anderen dargestellten Elemente bricht beim Schnittpunkt des grünen Striches mit dem hellen Bereich ein. An dieser Stelle ist kein Material vorhanden. Interessanterweise überlagern sich die Signale von Platin und Mangan. Eine mögliche Ursache dafür könnte der Präparationsprozess sein. Beim Auftrag des Platins könnte ein Teil der nicht haftfesten Schicht mit dem Platin gemischt worden sein. Eine signifikante Abgrenzung zwischen Mangan- und Platinsignal findet sich im Linien-EDX entlang des gelben Striches (Abbildung 37 b)). Auf Grund der scharfen Abgrenzung der Signale kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der mit Platin umhüllten Kugel in Abbildung 37 a) im Bildzentrum um reines Manganoxid handelt.

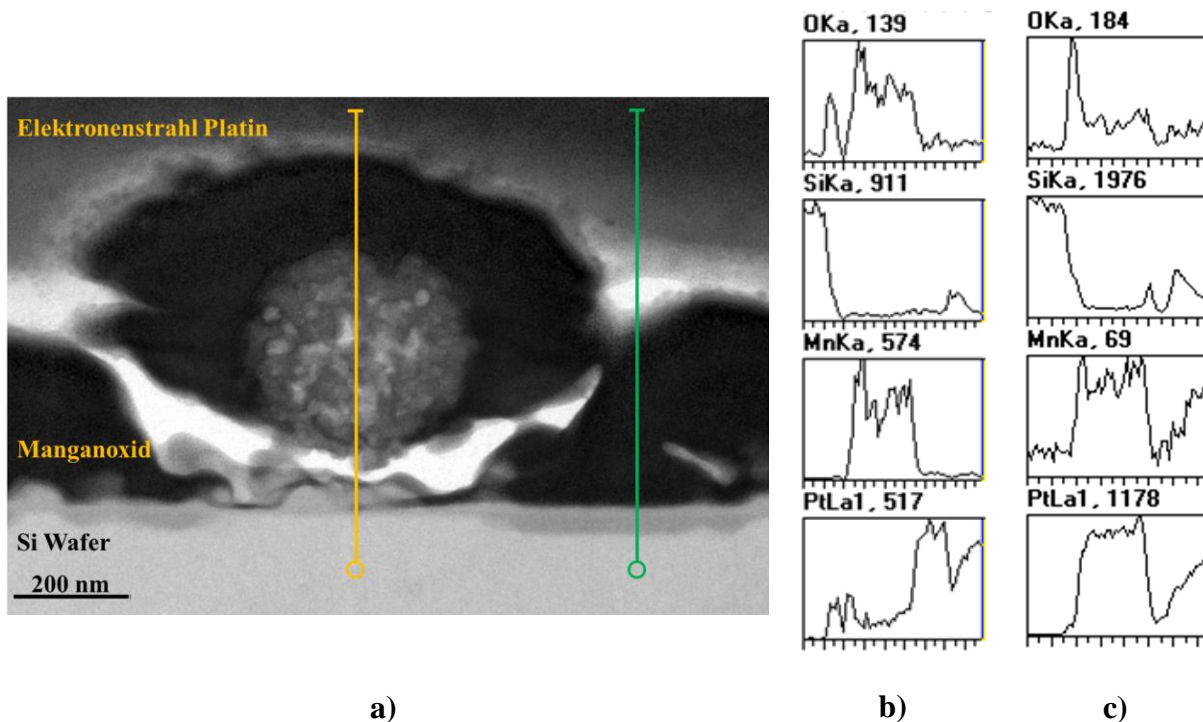


Abbildung 37: a) TEM-Aufnahme der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer und entsprechende Linien-EDX b) gelb und c) grün zur Bestimmung der Schichtelemente

Zur chemischen Analyse wird die TEM-Aufnahme vergrößert (Abbildung 38 a)) und aus diesem Bereich eine hochauflösende TEM-Abbildung (Abbildung 38 b)) erstellt. Aus der hochaufgelösten TEM-Aufnahme wird ein Beugungsbild mit parallelem Strahlenbündel zur

Beleuchtung der Probe (selected area electron diffraction SAED) erstellt (Abbildung 38 c)). Anhand dieses Beugungsbildes erfolgt die Ermittlung des in Abbildung 38 d) dargestellten Diffraktogrammes.

Die vergrößerte TEM-Aufnahme weist unterschiedlich helle und dunkle Bereiche auf. In der hochaufgelösten TEM-Aufnahme wird der Grund dafür ersichtlich. Sie zeigt eine verschieden orientierte Gitterstruktur der Manganoxidschicht. Das Resultat der Polykristallinität zeigt sich im Beugungsbild. In einem Einkristall wären im Beugungsbild vereinzelte Punkte zu sehen, die einem Miller-Index und somit einer bestimmten Netzebene des Kristalls zugeordnet werden kann. Für das hier gezeigte Beispiel liegen viele Kristallite mit willkürlicher Orientierung vor. Im Beugungsmuster entstehen Ringe.

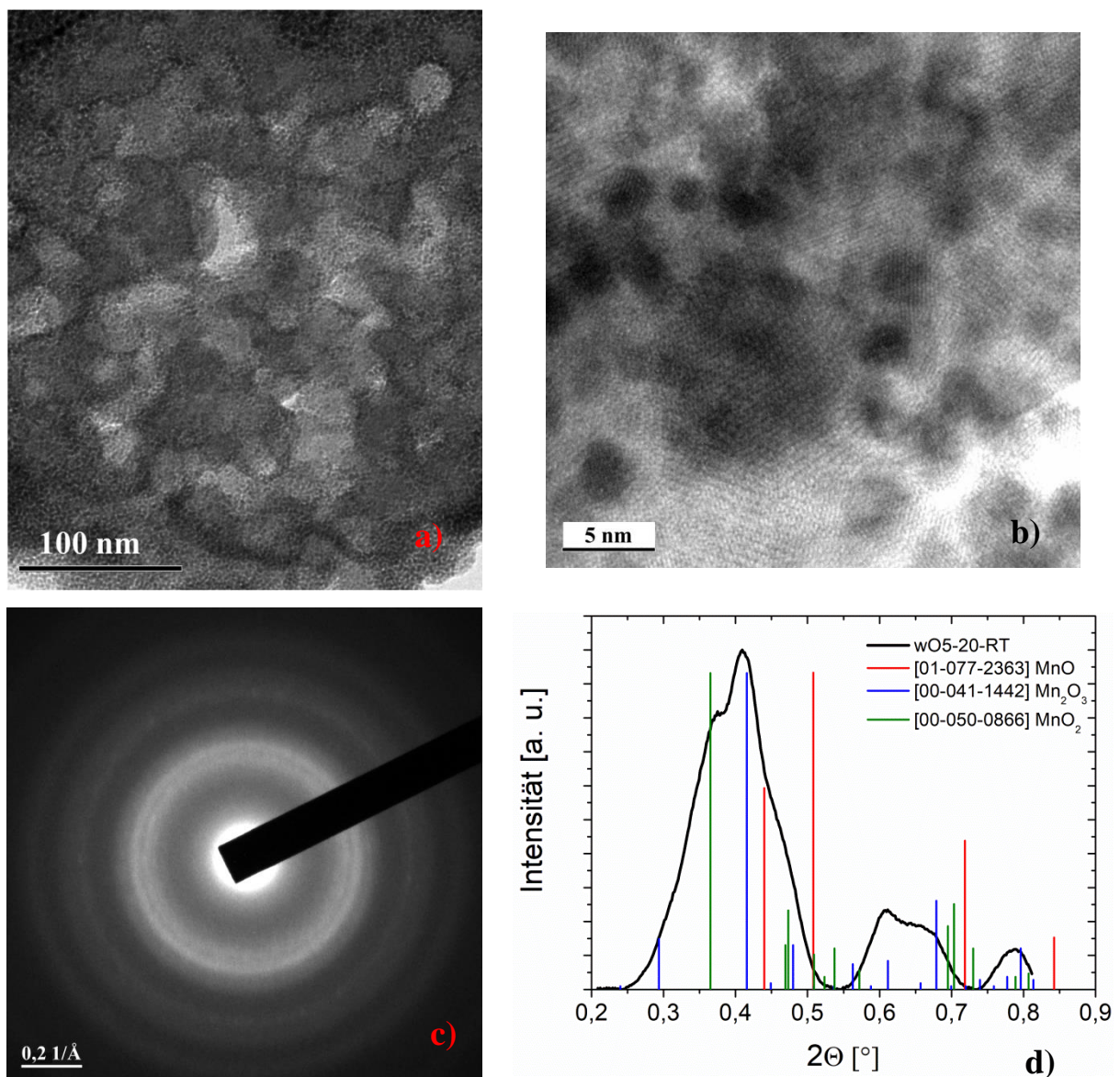


Abbildung 38: a) vergrößerte TEM-Aufnahme, b) hochaufgelöste TEM-Aufnahme, c) Beugungsbild und d) resultierendes Diffraktogramm der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer mit den PDF für MnO (rot), Mn₂O₃ (blau) und MnO₂ (grün)

Im Diffraktogramm sind die Beugungswinkel auf Grund der kurzen Wellenlänge (0,0197 Å) unterhalb von 2°. Im erhaltenen Spektrum sind drei Referenzen, [01-077-2363] MnO (rot), [00-041-1442] Mn₂O₃ (blau) und [00-050-0866] MnO₂ (grün), eingetragen. Die besten Übereinstimmungen zeigen die Referenzen für Mn₂O₃ und MnO₂. Für die MnO-Referenz gibt es eine Übereinstimmung bei ca. 0,44°. Dieses Resultat ist zum Teil in guter Übereinstimmung mit den GIXRD-Ergebnissen. Aus den TEM-Untersuchungen erfolgte ein weiterer Nachweis des MnO₂-Bindungszustandes. Das Vorliegen des MnO-Bindungszustandes kann nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich konnte noch Mn₂O₃ nachgewiesen werden.

Die Elementzusammensetzung der Proben wurde mittels XPS untersucht. Die XPS-Analyse ermöglicht die Bestimmung der Bindungszustände durch Untersuchung der elementspezifischen Detailspektren signifikanter Peaks. Im Folgenden wird die Analyse am Beispiel der wO5-20-RT Probe ausführlich erläutert. Die anderen Proben wurden in Analogie charakterisiert.

In Tabelle 11 ist die Zusammensetzung der Probe wO5-20-RT an einer Stelle auf der Oberfläche dargestellt. Die wesentlichen Elemente, die aus dem Übersichtsspektrum gefunden werden konnten, sind Kohlenstoff, Sauerstoff, Mangan und Silicium sowie geringe Anteile von Stickstoff. Der Kohlenstoff resultiert zum einen von restlichen Verbrennungsbestandteilen des Propans und zum anderen vom *adventitious carbon* (vgl. Abschnitt 4.1 Diskussion zu Abbildung 15). Die Signale vom Sauerstoff und Mangan resultieren von der Schicht. Das Siliciumsignal stammt vom Substratmaterial (Si-Wafer). Der geringe Anteil an Stickstoff kann ein Restbestandteil des verwendeten Precursors (Mangannitrat) sein.

Tabelle 11: Mittels XPS bestimmte Elementzusammensetzung der Probe wO5-20-RT

	Mn 2p	O 1s	N 1s	C 1s	Si 2p
Bindungsenergie [eV]	641	530	400	285	99
Konzentration [at%]	19,3	36,0	0,6	36,9	7,2

Das Verhältnis der Konzentrationen von Mangan zu Sauerstoff ist für wO5-20-RT ca. 0,54. Das entspricht ungefähr dem Bindungszustand von MnO₂. Allerdings ist nicht der ganze Sauerstoff am Mangan gebunden. Eine geeignete Berechnungsmethode zur Bestimmung des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs, bei denen Informationen aus dem Übersichtsspektrum

und aus dem hochaufgelösten C 1s-Detailspektrum entnommen werden, beschreiben Payne et al. [154]. Aus dem Übersichtsspektrum müssen die Anteile für Kohlenstoff c_C und für Sauerstoff c_O bekannt sein. Aus dem C 1s-Detailspektrum müssen die Flächenanteile unter den Peaks der Kohlenstoffspezies bekannt sein. Dazu gehören die C-C/C-H-Bindung bei 284,8 eV (abgekürzt mit A_{C1}), die keinen Sauerstoff enthält, die C-OH/C-O-C-Bindung bei $A_{C1} + 1,4$ eV bis 1,6 eV (A_{C2}), wobei das Kohlenstoff:Sauerstoff-Verhältnis 1:1 für $R_3C-OH/R-(C=O)-O-CR_3$ oder 2:1 für $R_3C-O-CR_3$ sein kann, die C=O-Bindung bei $A_{C1} + 2,8$ eV bis 3,0 eV (A_{C3}), die O-C=O-Bindung bei $A_{C1} + 3,7$ eV bis 4,3 eV (A_{C4}), wobei das C:O-Verhältnis 1:1 für $R-C(=O)-O-CR_2$ oder 1:2 für $R-(C=O)-OH$ sein kann, und die CO_3 -Bindung bei $A_{C1} + 4,0$ eV bis 5,5 eV (A_{C5} ; C:O-Verhältnis 1:3).

In Abbildung 39 ist das C 1s-Detailspektrum der Probe wO5-20-RT dargestellt. Im Spektrum konnten drei Peaks (C1, C2 und C4) bestimmt und gefittet werden. Weiterhin wurden die prozentualen Anteile der Peaks (gerundete Werte; C1 rosa, C2 blau und C4 grün) eingetragen. Das C 1s-Spektrum besitzt die typische Form von *adventitious carbon* [155].

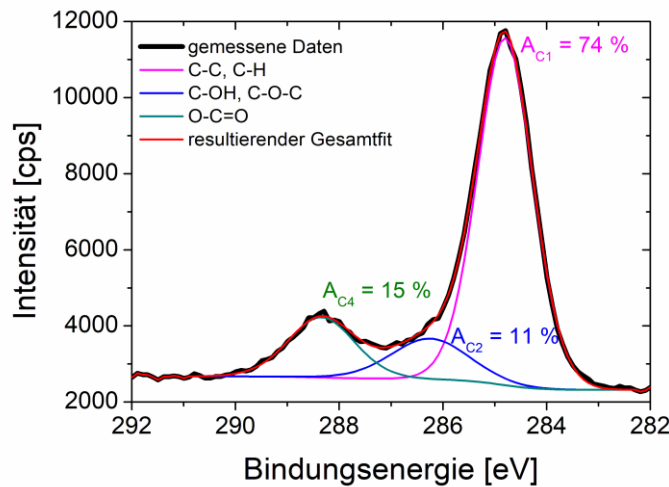


Abbildung 39: Mittels XPS bestimmtes hochaufgelöstes C 1s-Detailspektrum der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer und Fit der Kohlenstoffspezies C-C, C-H (rosa), C-OH, C-O-C (blau) und O-C=O (grün)

Die Berechnung der Konzentration des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffes $c_{(O \text{ an } C)}$ erfolgt gemäß [154]

$$c_{(O \text{ an } C)} = \frac{A_{C3} \cdot c_C}{100 \%} + \frac{A_{C4} \cdot c_C}{100 \%} + \frac{\frac{A_{C4}}{2} \cdot c_C}{100 \%} + \frac{\left(2 \cdot \left(A_{C2} - \left(\frac{A_{C4}}{2}\right)\right)\right)}{100 \%} \cdot c_C + \frac{A_{C5} \cdot 3 \cdot c_C}{100 \%}. \quad (32)$$

Die entsprechenden Werte aus dem Übersichtsspektrum (siehe Tabelle 11) und dem Detailspektrum (siehe Abbildung 39) ergeben

$$c_{(O \text{ an } C)} = \frac{0 \% \cdot 36,9 \text{ at\%}}{100 \%} + \frac{15 \% \cdot 36,9 \text{ at\%}}{100 \%} + \frac{\frac{15 \%}{2} \cdot 36,9 \text{ at\%}}{100 \%} + \frac{\left(2 \cdot \left(11 \% - \left(\frac{15 \%}{2}\right)\right)\right)}{3} \cdot 36,9 \text{ at\%}}{100 \%} + \frac{0 \% \cdot 3 \cdot 36,9 \text{ at\%}}{100 \%} . \quad (32a)$$

Der an den Kohlenstoff gebundene Sauerstoffanteil ist folglich 9,2 at%. Der Sauerstoff hat neben Mangan zwei weitere Möglichkeiten Bindungen einzugehen, das sind Silicium und Stickstoff.

Zur Ermittlung des an Silicium gebundenen Sauerstoffes erfolgt die Betrachtung des hochaufgelösten Si 2p-Detailspektrums in Abbildung 40. Die gefundenen Peaks bei 99,5 eV und bei 103,2 eV stimmen mit Werten von metallischem Silicium (Substrat; rosa und blau) und Siliciumdioxid (grün) aus der Literatur gut überein [156]. Das Signal vom SiO₂-Peak kann nur von der natürlichen Oxidschicht des Wafers stammen. Fremdanteile aus dem Beschichtungsprozess können an dieser Stelle ausgeschlossen werden.

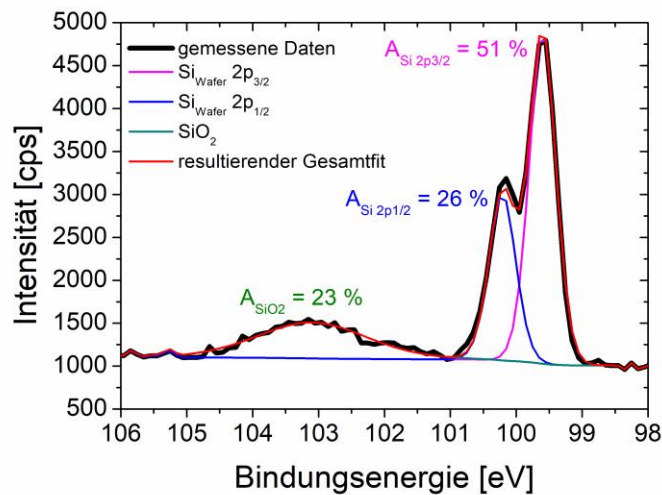


Abbildung 40: Mittels XPS bestimmtes hochaufgelöstes Si 2p-Detailspektrum der Probe wO5-20-RT und Fit der Siliciumspezies metallisches Silicium (rosa und blau) und Siliciumdioxid (grün)

Die Berechnung der Konzentration des an Silicium gebundenen Sauerstoffs $c_{(O \text{ an } Si)}$ erfolgt in Analogie zur Bestimmung von $c_{(O \text{ an } C)}$ gemäß

$$c_{(O \text{ an } Si)} = 2 \cdot \frac{A_{SiO_2} \cdot c_{Si}}{100 \%} = 2 \cdot \frac{23 \% \cdot 7,2 \text{ at}\%}{100 \%} = 3,3 \text{ at}\% . \quad (33)$$

Der Anteil des an den Stickstoff gebundenen Sauerstoffes wird auf Grund der geringen Konzentration des Stickstoffes vernachlässigt.

Die Konzentration des an das Mangan gebundenen Sauerstoffs $c_{(O \text{ an } Mn)}$ ergibt sich zu

$$c_{(O \text{ an } Mn)} = c_O - c_{(O \text{ an } C)} - c_{(O \text{ an } Si)} , \quad (34)$$

$$c_{(O \text{ an } Mn)} = 36,0 \text{ at}\% - 9,2 \text{ at}\% - 3,3 \text{ at}\% = 23,5 \text{ at}\% . \quad (34a)$$

Damit ist das Verhältnis von Mangan zu Sauerstoff nicht, wie aus Tabelle 11 hervorgeht, 0,54 sondern 0,82. Da das Verhältnis weder 0,66 (Mn_2O_3) noch 1 (MnO) beträgt, ist das ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen mehrerer Oxidationsstufen innerhalb der Manganoxidschicht.

Um die Anteile der einzelnen Manganoxide quantifizieren zu können, wird an dieser Stelle ein Gedankenexperiment mit einem Mangan-zu-Sauerstoff-Verhältnis von 0,66 durchgeführt, das in Tabelle 12 gezeigt ist. Dabei liegen bspw. 20 Manganatome vor, folglich müssen 30 Sauerstoffatome vorhanden sein. Angenommen es liegen 16 MnO -Bindungen, eine Mn_2O_3 -Bindung und zwei MnO_2 -Bindungen vor, dann ergeben sich 20 Manganatome, aber nur 23 Sauerstoffatome (Beispiel 1). Dies entspricht nicht dem ursprünglichen Verhältnis von 20:30, d. h., die Anzahl der vorliegenden Bindungen muss anders sein. Denkbar wären ggf. 0 Bindungen von MnO und MnO_2 und 20 Mn_2O_3 -Bindungen (Beispiel 2), aber auch 10 MnO und 10 MnO_2 -Bindungen und 0 Mn_2O_3 -Bindungen (Beispiel 3) ergeben das gleiche Verhältnis. Es existieren zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten. Um diese Möglichkeiten zu reduzieren, ist die Bestimmung der Anteile am hochaufgelöstem Mn 2p-Detailspektrum möglich.

Tabelle 12: Gedankenexperiment zum Mangan-zu-Sauerstoff-Verhältnis mit drei Beispielen für mögliche Anteile der Manganoxide

Annahme		Beispiel 1				Beispiel 2				Beispiel 3			
Wertigkeit		II	III	IV	Σ	II	III	IV	Σ	II	III	IV	Σ
Anzahl		16	1	2	-	0	20	0	-	10	0	10	-
Mn	20	16	2	2	20	0	20	0	20	10	0	10	20
O	30	16	3	4	23	0	30	0	30	10	0	20	30

Gupta und Sen beschrieben ausführlich die Berechnung der Multiplettaufteilung von 2p-Orbitalen [157]. Diese wurden bspw. von Nesbitt und Banerjee genutzt, um das Mn 2p-Spektrum von MnO_2 zu interpretieren [158]. Basierend auf diesen und anderen Arbeiten geben Biesinger et al. eine umfangreiche Übersicht für Fitparameter (Peakposition, Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) und den prozentualen Flächenanteil) des Mangans und der Pulverstandards von MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , K_2MnO_4 und KMnO_4 sowie von in Vakuum gebrochenen Mineralien aus Manganit (MnOOH) und Pyrolusit (MnO_2) [159].

Für die in der Literatur vorgeschlagene Interpretation des Mn 2p-Spektrums lagen jeweils Manganoxide einer Oxidationsstufe vor. Wie die bisherigen Ergebnisse (vgl. Abbildung 36, Abbildung 38 und Berechnung des Mn/O-Verhältnisses) aber zeigten, liegen in den abgeschiedenen Manganoxidschichten mindestens zwei verschiedene Bindungszustände vor. Für den Fit des Mn 2p-Spektrums wurde deshalb für jeden Bindungszustand ein Peak angenommen. Das Mn 2p-Spektrum der Probe wO5-20-RT und die zugehörigen Fits von MnO (rosa), Mn_2O_3 (blau) und MnO_2 (grün) sind in Abbildung 41 gezeigt.

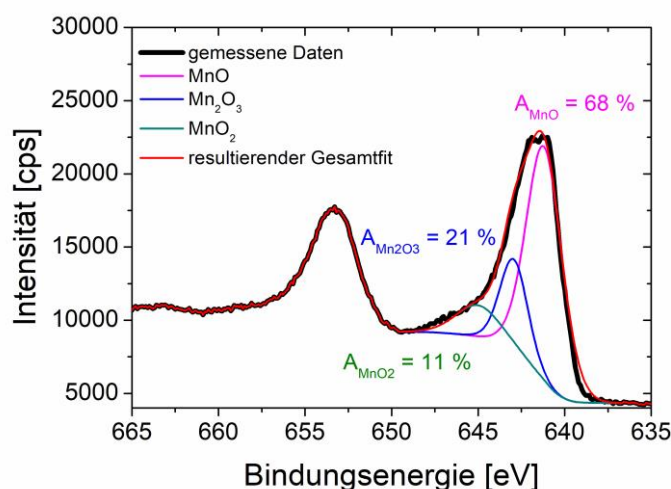


Abbildung 41: Mittels XPS bestimmtes hochaufgelöstes Mn 2p-Detailspektrum der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer und Fit der Bindungszustände MnO (rosa), Mn_2O_3 (blau) und MnO_2 (grün)

Der resultierende Gesamtfit weist kleinere Abweichungen (bspw. bei ca. 647,2 eV oder bei 641,6 eV) auf. Diese entstehen auf Grund der nur mit einem Peak gefitteten Zustände. Der entstehende geringfügige Fehler wird durch die Komplexität und die Anzahl der Bindungszustände ignoriert. Die gefundenen Peaks von MnO bei 641,19 eV, Mn_2O_3 bei 642,70 eV und MnO_2 bei 644,69 eV stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur [160–162]. Bose und Biju nutzten ein ähnliches Fitmodell, bei dem aber zusätzlich der Mn $2p_{1/2}$ -Peak mit gefittet

wurde [163]. Ein weiteres Modell zum Fitten wurde von Moses Ezhil Raj et al. vorgeschlagen, bei dem eine $2\text{MnO}-\text{MnO}_2$ -Bindung angenommen wurde [164]. Die Fitmodelle stehen in guter Übereinstimmung mit den hier gezeigten Resultaten.

Zur Bestimmung der Bindungszustände des Mangans wird in der Literatur eine weitere Möglichkeit beschrieben. Der Mn 3s-Peak hat zwei Multiplettaufteilungen. Diese resultieren durch die Kopplung nichtionisierender 3s-Elektronen mit 3d-Valenzbandelektronen [165]. Der Abstand der beiden Peaks ist signifikant für den entsprechenden Bindungszustand. Hierfür geben Bose und Biju [163] sowie Moses Ezhil Raj et al. [164] geeignete Fitmodelle an. Das Mn 3s-Detaillspektrum mit den Fits für MnO (rosa), Mn_2O_3 (blau) und MnO_2 (grün) ist in Abbildung 42 gezeigt. Die bestimmten prozentualen Anteile der Peakflächen liegen in guter Näherung zu den in Abbildung 41 gefundenen. Ilton et al. untersuchten die Genauigkeit der Bindungszustandsbestimmung an Mn 2p-, Mn 3p- und Mn 3s-Detaillspektren für verschiedene Oxidationsstufen mit unterschiedlich guter Übereinstimmung. Insbesondere der Fit vom Mn 3s-Spektrum an Birnessit-Proben war sehr ungenau. Sie verwiesen darauf, dass die Bestimmung des Manganoxides unter Verwendung des Mn 2p-Detaillspektrums genauer ist, da dieses die größere Oberflächenempfindlichkeit besitzt und das stärkste Signal liefert. Zudem ist der Peak keinen potenziellen Interferenzen durch Kationen (bspw. Mg oder Zn) ausgesetzt, die eine Interpretation und Bestimmung des Bindungszustandes erschweren [166].

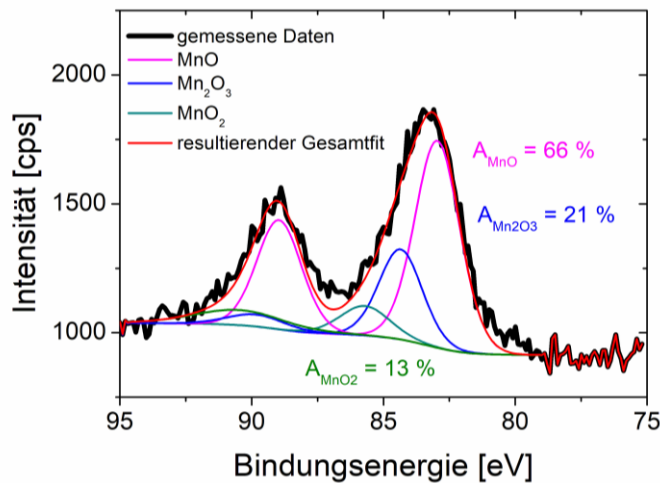


Abbildung 42: Mittels XPS bestimmtes hochaufgelöstes Mn 3s-Detaillspektrum der Probe wO5-20-RT auf Si-Wafer und Fit der Bindungszustände MnO (rosa), Mn_2O_3 (blau) und MnO_2 (grün)

Aus diesem Grund wurden für die nachfolgenden Berechnungen die prozentualen Anteile aus dem Mn 2p-Detaillspektrum verwendet. Aus den prozentualen Anteilen kann gemäß

$$c_{(\text{O aus Mn } 2p)} = \frac{A_{\text{MnO}} \cdot c_{\text{Mn}}}{100 \%} + 1,5 \cdot \frac{A_{\text{Mn}_2\text{O}_3} \cdot c_{\text{Mn}}}{100 \%} + 2 \cdot \frac{A_{\text{MnO}_2} \cdot c_{\text{Mn}}}{100 \%}, \quad (35)$$

der am Mangan gebundene Sauerstoff $c_{(\text{O aus Mn 2p})}$ berechnet werden, dieser müsste mit dem verbliebenen Sauerstoff $c_{(\text{O an Mn})}$ aus Formel (34a) übereinstimmen. Dabei ist c_{Mn} die mittels XPS bestimmte Konzentration an Mangan (vgl. Tabelle 11). Der Wert für $c_{(\text{O aus Mn 2p})}$ ist

$$c_{(\text{O aus Mn 2p})} = \frac{68 \% \cdot 19,3 \text{ at\%}}{100 \%} + 1,5 \cdot \frac{21 \% \cdot 19,3 \text{ at\%}}{100 \%} + 2 \cdot \frac{11 \% \cdot 19,3 \text{ at\%}}{100 \%}, \quad (35a)$$

$$c_{(\text{O aus Mn 2p})} = 13,15 \text{ at\%} + 6,10 \text{ at\%} + 4,25 \text{ at\%} = 23,5 \text{ at\%} \quad (35b)$$

und damit identisch zu $c_{(\text{O an Mn})}$.

Die mittels XPS durchgeführte Berechnung des Mn/O-Verhältnisses und die Bestimmung der prozentualen Anteile der Manganoxide erfolgte an verschiedenen Stellen auf der Probe und an Proben, die an verschiedenen Tagen mit gleichen Abscheideparametern appliziert wurden, um eine statistische Sicherheit der Aussage zu erhalten. An dieser Stelle erfolgte auch die Analyse der Proben mit höheren Brennerdurchläufen (50 und 100).

Tabelle 13 zeigt die Mn/O-Verhältnisse und die prozentualen Anteile der Manganoxide für die verschiedenen Proben. Das Mn/O-Verhältnis variiert in Abhängigkeit der Prozessparameter von 0,66 bis 0,8. Die Proben, bei denen das Mn/O-Verhältnis gegen 1 geht, hatten bei der Beschichtung einen geringen Anteil an Sauerstoff innerhalb der Flamme (wO). Umgekehrt besaßen die Proben mit einem kleiner werdenden Verhältnis einen großen Sauerstoffanteil in der Flamme (vO). Im Wesentlichen variieren dabei die prozentualen Anteile von MnO und Mn₂O₃, wohingegen der Anteil an MnO₂ in allen Proben nur geringfügig schwankt. Mit größer werdendem Mn/O-Verhältnis steigt der MnO-Anteil und der des Mn₂O₃ sinkt. Einen geringfügigen Einfluss hat auch die Abscheidung in der oxidierenden (25) bzw. reduzierenden Zone (5). Die in der reduzierenden Zone abgeschiedenen Proben besitzen ein größeres Mn/O-Verhältnis. In der reduzierenden Zone ist die Temperatur deutlich niedriger (ca. 600 °C) als in der oxidierenden Zone (vgl. Abschnitt 2.1). Es kommen in der reduzierenden Zone nur H•-Radikale vor. Der Großteil des vorhandenen Sauerstoffs wird an diese unter der Entstehung von Wasser gebunden. Die Standardabweichung von den in der reduzierenden Zone abgeschiedenen Proben ist höher als von den in der oxidierenden Zone abgeschiedenen Proben. Durch den geringen Brenner-Substrat-Abstand wird der restliche Teil der Flamme auf der Probe auseinandergedrückt. Dies sorgt dafür, dass die Probe teilweise der oxidierenden Zone ausgesetzt ist, was zur Inhomogenität der Schicht führen kann. Etwas widersprüchlich zu den gewonnen Ergebnissen sind die Proben mit höherer Brennerdurchlaufanzahl, bei denen das

Mn/O-Verhältnis niedriger ist als bei den Proben mit gleichen Beschichtungsparametern, aber niedrigerer Brennerdurchlaufanzahl. Eine höhere Anzahl an Brennerdurchläufen führt generell zur Erhöhung der Substrattemperatur (Temperatur des Probenhalters war, beim Vergleich von 20 und 100 Brennerdurchläufen und sonst gleichen Beschichtungsparametern, um mindestens 40 °C höher). Eine erhöhte Temperatur und der Sauerstoff in der Umgebung führen zu einer Oxidation der Schicht nach der Beschichtung, also während des Abkühlprozesses, wie ein analoges Beispiel bei der Oxidation von Magnetit zeigt [167]. Vergleichbare Versuche (hier nicht gezeigt), bei denen die Substrattemperatur durch zwischenzeitliche Abkühlphasen nicht zu stark anstieg (Mn/O-Verhältnis $0,76 \pm 0,01$) bzw. bei denen der Abkühlprozess unter Stickstoffatmosphäre erfolgte ($0,78 \pm 0,01$), bestätigen diese Annahme.

Tabelle 13: Mn/O-Verhältnisse und prozentuale Anteile der Manganoxide für die Proben abgeschrieben mittels variiertem Anteil an Sauerstoff in der Flamme, Brenner-Substrat-Abstand und Brennerdurchläufen

Mn/O- Verhältnis	MnO [%]	Mn ₂ O ₃ [%]	MnO ₂ [%]	Probe
$0,66 \pm 0,01$	22,1	54,1	23,8	vO25-100-RT
$0,67 \pm 0,01$	31,6	41,5	26,9	vO5-50-RT
$0,69 \pm 0,02$	34,7	45,5	19,8	vO5-100-RT
$0,70 \pm 0,01$	29,2	53,4	17,4	wO25-100-RT
$0,71 \pm 0,01$	42,2	34,3	23,5	vO25-20-RT
$0,72 \pm 0,01$	42,9	34,5	22,6	vO25-50-RT
$0,74 \pm 0,02$	49,1	30,7	20,2	wO5-100-RT
$0,75 \pm 0,02$	51,0	30,0	19,0	vO5-20-RT
$0,76 \pm 0,01$	52,4	30,0	17,6	wO25-50-RT
$0,76 \pm 0,01$	52,7	29,3	18,0	wO25-20-RT
$0,77 \pm 0,02$	50,5	31,0	18,5	wO5-50-RT
$0,80 \pm 0,03$	64,2	20,2	15,6	wO5-20-RT

5.1.2 Funktionalisierung des porösen Siliciumoxidnetzwerkes

Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten

Nachdem das Grundverständnis für die Abscheidung der Manganoxidschichten gelegt wurde, erfolgt im Anschluss die Integration dieser in das poröse Siliciumoxidnetzwerk. Hierfür wurden zwei verschieden poröse Strukturen ausgewählt (Probe A Porosität ca. 40 % und Probe E Porosität ca. 75 % vgl. Abschnitt 4.2) und jeweils mit zwei unterschiedlichen Mn/O-Verhältnissen funktionalisiert. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Parameter für die Proben wO5-20-RT und vO25-20-RT ausgewählt. Für die Probenbezeichnung wurde die Porosität zur Bezeichnung der Manganoxidschichten ergänzt, bspw. P40-wO5-20-RT.

Im Vergleich zu den reinen Manganoxidschichten waren die Kombinationsschichten visuell weniger hellbraun gefärbt, aber homogen und transparent. Untersuchungen zum Schichtwachstum und der Morphologie erfolgten mit Hilfe von AFM und SEM.

In Abbildung 43 sind die AFM-Aufnahmen der reinen Siliciumoxidschichten (a) P40 und d) P75) sowie die Aufnahmen der Kombinationsschichten (b) P40-wO5-20-RT, c) P40-vO25-20-RT, e) P75-wO5-20-RT und f) P75-vO25-20-RT) dargestellt. In den Abbildungen ist die Zunahme der Rauheit durch das funktionale Manganoxid deutlich zu erkennen. Dabei ist die Rauheit für die an MnO reicheren Schichten (wO5-20-RT) höher. Dies ist in Analogie zur Abscheidung der reinen Manganoxidschichten, bei denen die Rauheit der mit geringem Brenner-Substrat-Abstand applizierten Schichten größer war. Für die P40-Proben steigt die Rauheit R_q von 55,2 nm auf 79,7 nm bzw. 68,2 nm für die wO5-20-RT- und vO25-20-RT-Proben. Die Rauheit der P75-Proben erhöht sich von 32,0 nm auf 45,8 nm (wO5-20-RT) bzw. 36,5 nm (vO25-20-RT).

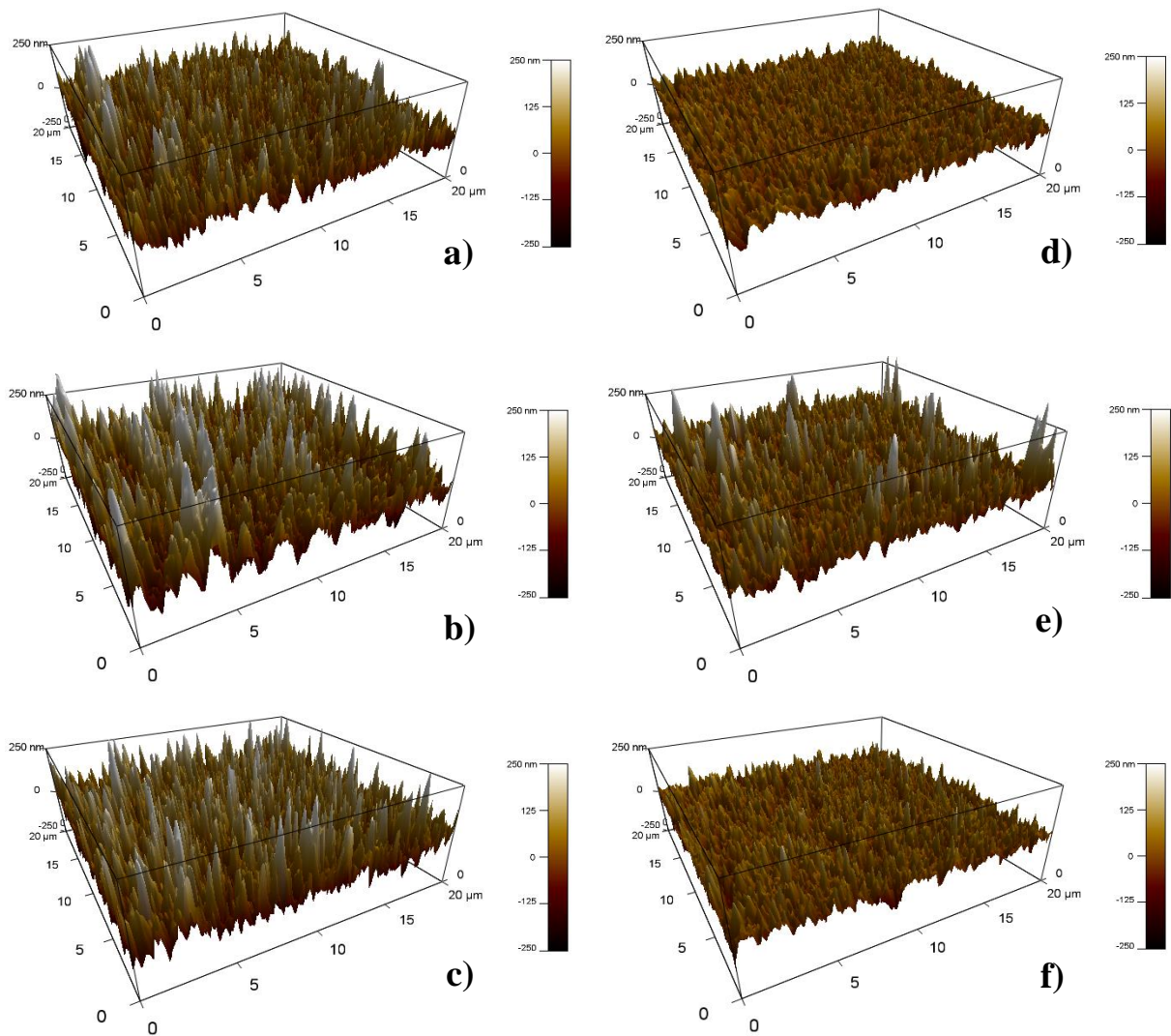


Abbildung 43: AFM-Aufnahmen der Proben a) P40, b) P40-wO5-20-RT, c) P40-vO25-20-RT (links) und d) P75, e) P75-wO5-20-RT, f) P75-vO25-20-RT (rechts) auf Si-Wafer

Abbildung 44 zeigt die SEM-Abbildungen der reinen Siliciumoxidschichten (a) P40 und d) P75) sowie die Aufnahmen der Kombinationsschichten (b) P40-wO5-20-RT, c) P40-vO25-20-RT, e) P75-wO5-20-RT und f) P75-vO25-20-RT). Die Abbildungen der nachträglichen Funktionalisierung mit den Manganoxidschichten zeigen keine strukturellen Veränderungen des porösen SiO_{2-x} -Netzwerkes. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, da eine Änderung des Siliciumnetzwerkes durch bspw. Sinterung zu einer Änderung der Porosität und damit auch eine Änderung der Oberfläche geführt hätte. Das Manganoxid ist durch vereinzelte Partikel, die sich auf und im porösen Netzwerk gut verteilen, zu erkennen (rote Kreise).

Zur Analyse der Verteilung des funktionalen Manganoxides innerhalb des porösen Netzwerkes werden XPS-Tiefenprofile erstellt. Unter der Zuhilfenahme der Detailspektren während der Tiefenprofilerstellung kann der Übergang vom porösen Siliciumoxid zum Substrat (Silicium-Wafer) nachvollzogen werden.

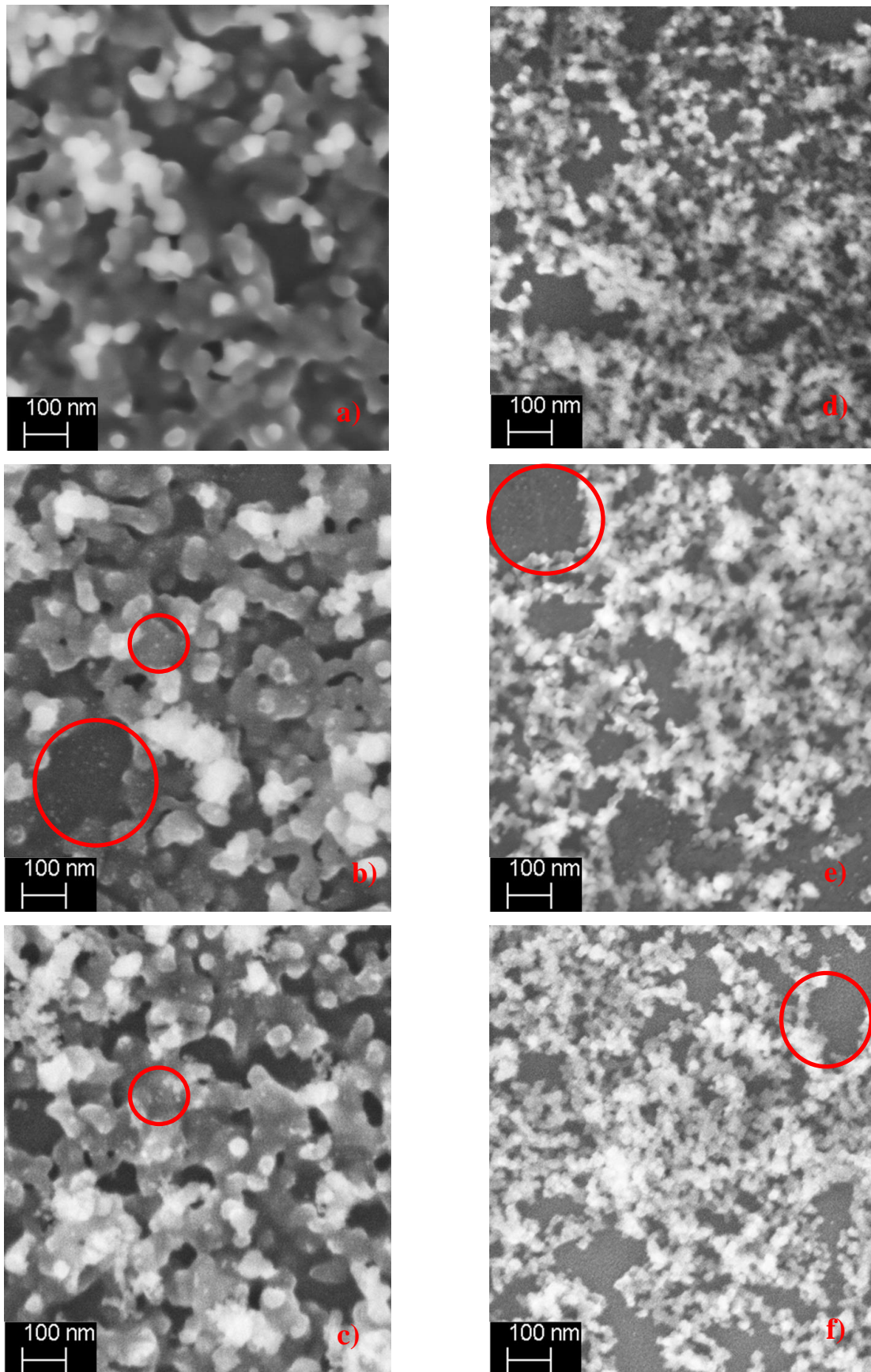


Abbildung 44: SEM-Aufnahmen der Proben a) P40, b) P40-wO5-20-RT, c) P40-vO25-20-RT (links) und d) P75, e) P75-wO5-20-RT, f) P75-vO25-20-RT (rechts) auf Si-Wafer

Die XPS-Tiefenprofile der funktionalisierten Schichten werden am Beispiel der wO5-20-RT-Proben gezeigt, die vO25-20-RT zeigten ein ähnliches Ergebnis. Die Tiefenprofile der Proben a) P40-wO5-20-RT und c) P75-wO5-20-RT sind in Abbildung 45 gezeigt. In Abbildung 45 b) und d) wurde die Skala der Zusammensetzung gespreizt, um die Konzentration an Mangan in der Tiefe besser bestimmen zu können. Bereits nach einem Sputterschritt ist der detektierte Kohlenstoff verschwunden, d. h. es handelt sich um aus der Umgebung adsorbiereten Kohlenstoff (*adventitious carbon*). Die Oberflächenkonzentration von Mangan liegt bei 4 - 7 at% und fällt innerhalb von < 20 nm steil ab. Durch die gesamte poröse Schicht ist ein flacher Verlauf von 1 - 2 at% zu erkennen. Dabei unterscheidet sich die Eindringtiefe des Mangans zwischen den Proben P40 und P75 sehr. Bei Probe P75-wO5-20-RT ist das Signal des Mangans bis zum Übergang Schicht/Substrat detektierbar (rosa Linie). Bei Probe P40-wO5-20-RT endet das Signal des Mangans (bei 80 nm) deutlich vor dem Übergang der SiO_{2-x} -Schicht zum Substrat (bei 120 nm; lila Linien). Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme der Probe A (entspricht P40; Abbildung 30 im Abschnitt 4.5.3) zeigte eine kompakte, nicht poröse SiO_{2-x} -Schicht auf dem Substrat. Darauf war eine poröse Struktur zu erkennen. Dies wird im XPS-Tiefenprofil nochmals bestätigt. Das Manganoxid hat keine Möglichkeit bis zum Substrat durchzudringen.

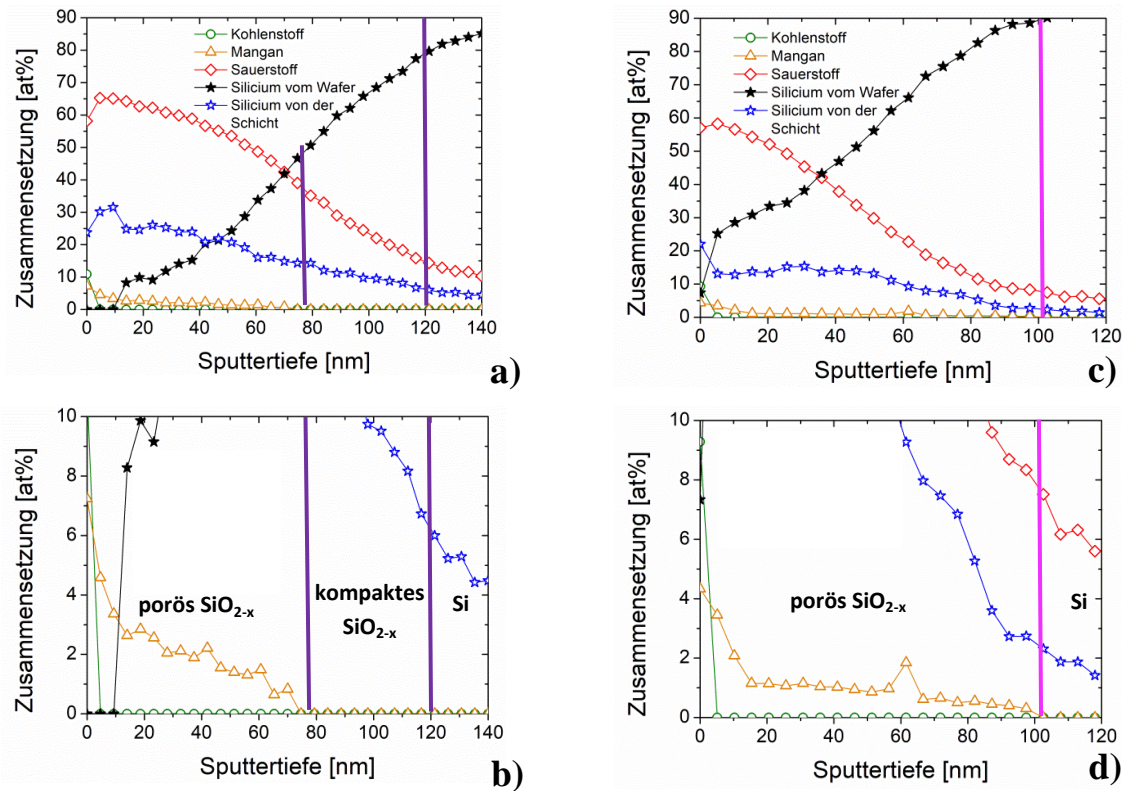


Abbildung 45: XPS-Tiefenprofile der Proben a) P40-wO5-20-RT und c) P75-wO5-20-RT auf Si-Wafer sowie deren vergrößerter Bereich zur Untersuchung der Eindringtiefe der Manganoxidschicht.

Im Gegensatz dazu war in der hochaufgelösten TEM-Aufnahme der Probe E (Abbildung 31 im Abschnitt 4.5.3) keine kompakte Schicht zu sehen, was dem Manganoxid erlaubte, in die poröse Struktur bis zum Substrat einzudringen.

Die mittels XPS-Tiefenprofil bestimmten Schichtdicken weichen von denen mittels Ellipsometrie (für SiO_{2-x} -Netzwerk) und Profilometrie bestimmten Schichtdicken ab. Dies hängt mit einer unterschiedlichen Sputterrate der Materialien (MnO_x , SiO_{2-x} , Si) auf Grund ihrer unterschiedlichen Dichten zusammen. Seah und Nunney demonstrierten den Einfluss des Materials (am Beispiel von GaAs, SiO_2 und Ta_2O_5) und anderer Sputterparameter auf die Sputterrate [168]. Die Erstellung eines Tiefenprofils erfolgt nach der Sputterzeit. Danach wird der entstandene Krater mittels Profilometer ausgemessen und auf die Sputterrate zurückgerechnet. Durch die unterschiedlichen Sputterraten der Materialien entsteht eine gemischte Sputterrate und damit eine fehlerbehaftete Tiefenkonvertierung.

In der Literatur finden sich zahlreiche Möglichkeiten für die Funktion der Manganoxide. Im Nachfolgenden sollen drei Funktionen der abgeschiedenen Manganoxid- und Kombinationschichten vorgestellt werden. Dies umfasst die Verwendung als antibakterielle Beschichtung, den möglichen Einsatz als Elektrodenmaterial für die Energietechnik und die Anwendung als transmissionsverbessernde Schicht.

Antibakterielle Wirkung

Für den Test der antibakteriellen Wirkung wurden neben den Manganoxid- (RT) und den Kombinationsschichten ($\text{MnO}_x/\text{SiO}_{2-x}$; RT) auch Manganoxidschichten bei erhöhter Substrattemperatur (400 °C) abgeschieden. Die bei erhöhter Substrattemperatur abgeschiedenen Proben wurden nach dem Beschichtungsprozess zusätzlich unterschiedlich lang (0 h, 1 h, 4 h und 8 h) bei 400 °C getempert. Diese Proben werden im Folgenden mit bspw. vO25-20-400-0 bezeichnet.

Abbildung 46 zeigt die nach dem Plattenzählverfahren bestimmte antibakterielle Wirkung (relative Koloniebildende Einheiten KbE zu *E. coli*) der abgeschiedenen Schichten sowie das unbeschichtete Substrat (Referenz; Substrat: runde Deckgläser) und das eingesetzte gramnegative Bakterium *E. coli*. Keine der abgeschiedenen Schichten besitzt eine ausreichende antibakterielle Wirkung. Gar kein signifikanter Effekt innerhalb der Fehlergrenzen zeigten die wO5-20-RT-Proben, die eher das Wachstum von *E. coli* begünstigten (120%). Eine geringfügige Reduzierung zeigten die vO25-20-RT und vO25-20-400-Proben, wobei die Probe vO25-

20-400-0 die beste antibakterielle Wirkung mit ca. 40 % verbliebener *E. coli*-Bakterien besaß. Belkhedkar und Ubale erzeugten mittels SILAR-Methode Manganoxidschichten mit Schichtdicken von 63 bis 141 nm [169]. Die Erhöhung der Schichtdicke führte zu einer verbesserten antibakteriellen Wirkung von 82 % auf 5 % verbliebene *E. coli*-Bakterien [64]. Die Wirkungsverstärkung wurde auf eine erhöhte Anzahl an Manganionen zurückgeführt [65]. Mit Eisen-dotierte Manganoxidschichten (Belkhedkar und Ubale; SILAR-Methode) zeigten zwar mit Zunahme der Dotierung von 0 ma% auf 8 ma% ebenfalls eine Steigerung der antibakteriellen Wirkung (14 % zu 9 % verbliebene *E. coli*-Bakterien), diese Wirkung war allerdings nicht so stark, wie in Referenz [64]. Gründe dafür wurden nicht angegeben [169]. Durch Kristallinität der Schichten wird die antibakterielle Wirkung gesteigert. GIXRD-Untersuchungen der getemperten Proben (nicht gezeigt) weisen kristalline Phasen des Hausmannites auf. Eine längere Temperdauer steigerte die Anzahl und Größe der Kristallite nicht. Die Oberfläche wurde durch Sintereffekte verringert, was zu einer geringeren antibakteriellen Wirkung führte. Um als antibakteriell wirkende Schicht eingesetzt zu werden, müssen deutlich dickere, kristalline und hochporöse Schichten appliziert werden.

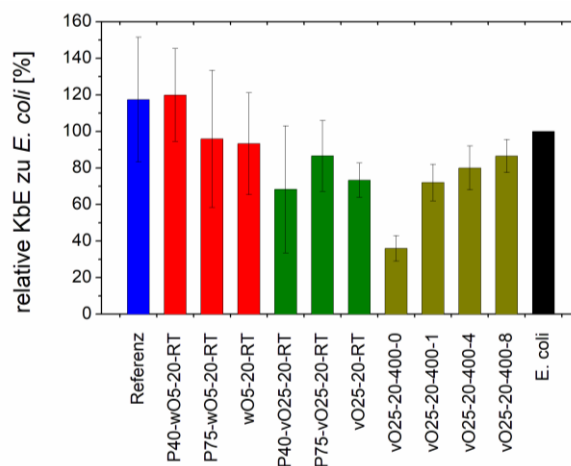


Abbildung 46: KbE Plattenzählverfahren zur Bestimmung der antibakteriellen Wirkung für verschiedene Manganoxid- und Manganoxid-Siliciumoxid-Kombinationsschichten

Elektrische Eigenschaften

Für den Einsatz als Elektrodenmaterial werden die Manganoxid- und Kombinationsschichten auf leitfähigem ITO-Glas (Indium-Zinn(II)-oxid; indium tin oxide) abgeschieden. In Abbildung 47 und Abbildung 48 sind die CV-Untersuchungen der wO5-20-RT- und vO25-20-RT-Proben dargestellt. Die Spektren sind am Beispiel von Zyklus 2 (schwarz) und 5 (rot) für

die Scanraten von 50, 100 und 200 mV s^{-1} gezeigt. Bei allen Proben mit der Siliciumoxidmatrix, die eine Porosität von ca. 40 % aufweist, konnte kein Strom gemessen werden. Die kompakte Schicht der P40-Proben wirkt wie ein Isolator und verhindert einen Elektronenfluss. Ein besseres Signal liefern die P75-Proben, bei denen ein geringer Strom von bis zu 30 μA detektiert wurde. Die besten CV-Messkurven zeigen die Manganoxidschichten, bei denen ein Strom von bis zu 80 μA gemessen werden konnte. Die Erhöhung der Scanrate führt zu einer stärkeren Ausprägung der Diffusionsschicht und damit zur Erhöhung des gemessenen Stromes (Peakintensitäten), dies ist in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von mittels chemischer Badabscheidung hergestellter Manganoxidschichten [60]. In den CV-Spektren der P75-Proben und der reinen Manganoxidschichten liegt die rote Kurve (5. Zyklus) nicht über der schwarzen Kurve (insbesondere in den Spektren der Scanraten mit 50 mV s^{-1}). Die Peakintensitäten nehmen nach wenigen Zyklen ab. Die mit kleineren Scanraten aufgenommenen Spektren wurden zuerst detektiert. Mögliche Ursachen dafür können ein Abbau oder eine Umwandlung der Schicht sein. Da die mit höheren Scanraten aufgenommenen Spektren vergleichbare Peaks aufweisen, ist davon auszugehen, dass es zu Ablösungsprozessen der Schicht kommt. Da bei den Spektren, die mit einer Scanrate von 200 mV s^{-1} aufgenommen wurden, nur eine geringfügige Verminderung des Stromes detektiert wird, ist der Ablösungsprozess die wahrscheinlichste Ursache.

Die CV-Spektren der wO5-20-RT und der vO25-20-RT unterscheiden sich in der Ausbildung der Peakintensitäten deutlich. Alle Spektren weisen Peaks bei ca. 0,8 V (a), 0,6 V (b) und 0 V (c) auf. Aber die Ausprägung der Peaks ist unterschiedlich stark. In den Spektren der vO25-20-RT-Proben ist ein weiterer Peak bei ca. 0,4 V (d) zu erkennen. Die Peaks gehen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen einher. Dies ist eine weitere Bestätigung der im Abschnitt 5.1.1 gefundenen Erkenntnisse.

Der hier verwendete Elektrolyt (Na_2SO_4) wird in der Literatur mehrfach eingesetzt. Allerdings hat sich in verschiedenen Publikationen gezeigt, dass er nicht geeignet ist, um Peaks in den CV-Spektren bei der Oxidation bzw. Reduktion von MnO_2 -Schichten nachzuweisen [170–172]. Der Peak bei 0,6 V (d) steht in guter Übereinstimmung mit der Mn_2O_3 -Phase aus Referenz [173]. Allerdings stimmt der zugehörige Peak bei ca. 0,65 V aus der Literatur nicht mit dem hier gefundenen (0,8 V a) überein. Eine Ursache dafür könnte die unterschiedliche Scanrate (in der Literatur 20 mV s^{-1}) sein oder die Überlagerung eines anderen Peaks. Die in dieser Literatur beschriebenen Peaks für Mn_3O_4 sind in guter Übereinstimmung mit den Peaks bei 0,8 V (a) und 0,4 V (d), die in den CV-Spektren der vO25-20-RT-Proben beobachtet wurden. Dubal et al. zeigen für Mn_3O_4 ebenfalls einen Peak bei 0,4 V [60]. Der Peak bei 0 V (c)

konnte keiner Referenz zugeordnet werden, auch eine Übereinstimmung mit dem ITO-Substrat wurde nicht gefunden. Es bleibt unklar, durch welche Reaktion dieser entsteht.

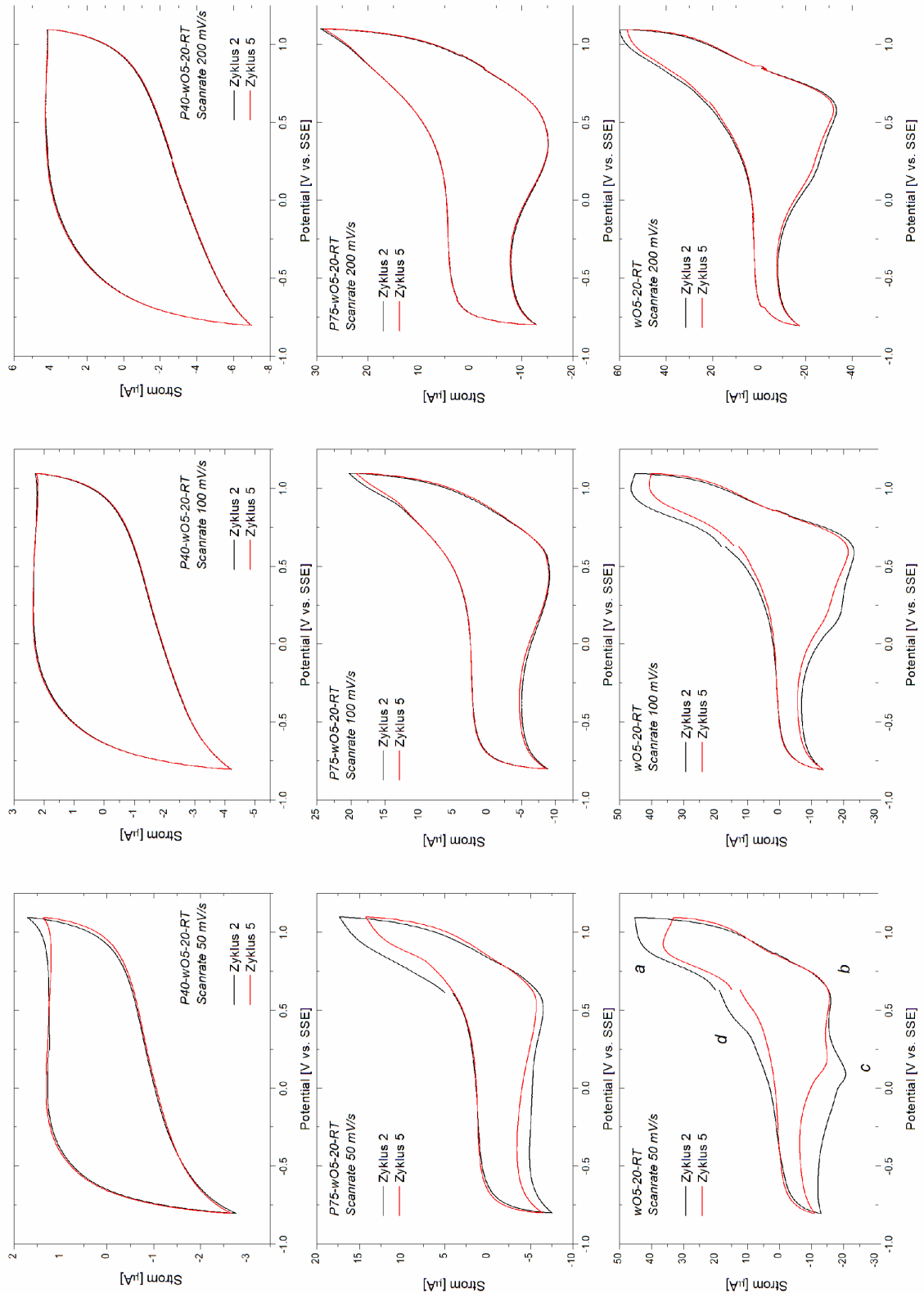


Abbildung 47: Cyclovoltammetrie-Untersuchungen der Manganoxid- und Kombinationschichten auf ITO-Glas mit der Parameterkombination für wO5-20-RT; schwarz Zyklus 2, rot Zyklus 5

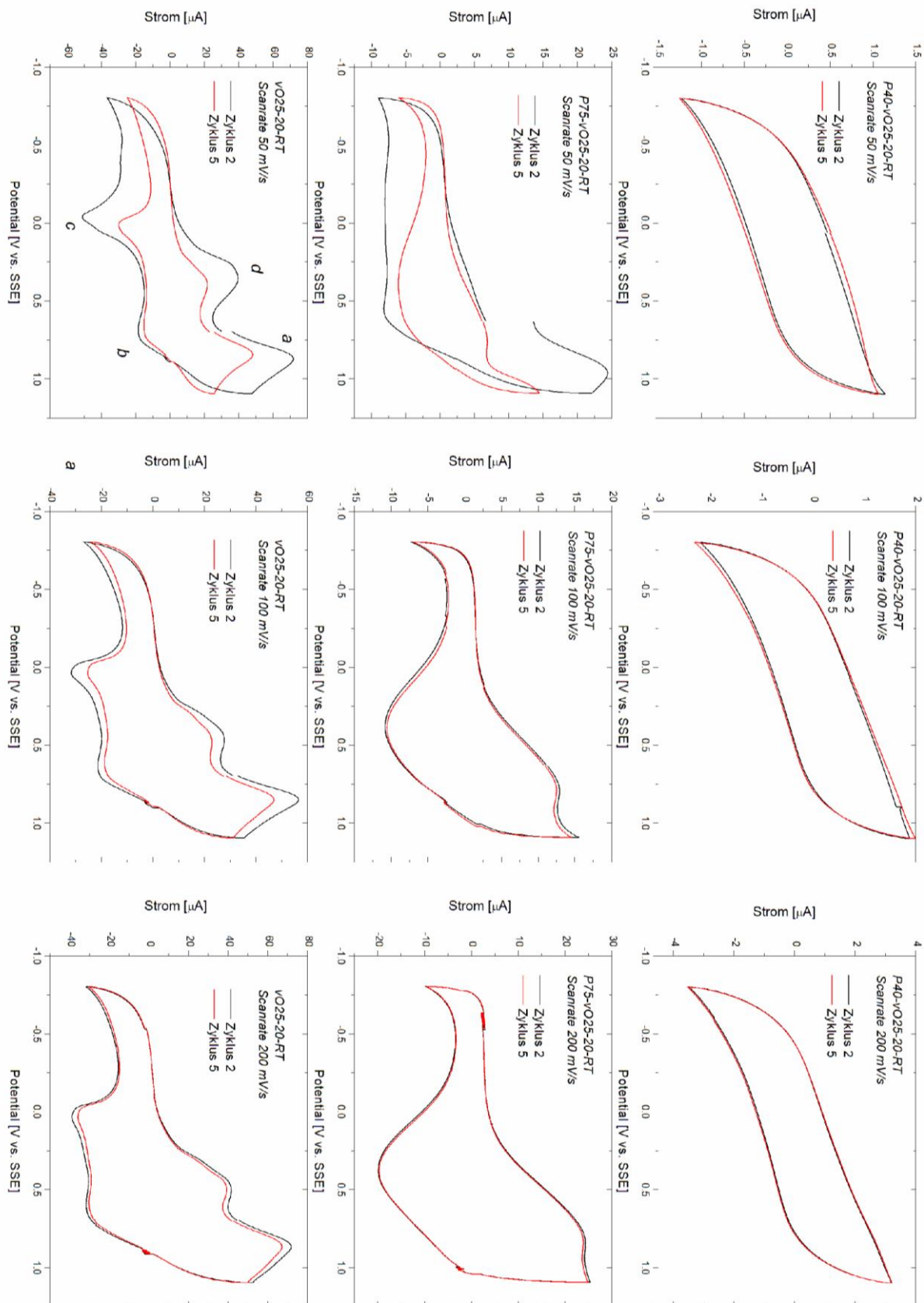


Abbildung 48: Cyclovoltammetrie-Untersuchungen der Manganoxid- und Kombinations-schichten auf ITO-Glas mit der Parameterkombination für vO25-20-RT; schwarz Zyklus 2, rot Zyklus 5

Ein Einsatz der mittels des CCVD-Verfahrens abgeschiedenen Manganoxid- und Kombinationsschichten für die Verwendung als Elektrodenmaterial ist unter den gegenwärtigen Schichteigenschaften nicht möglich. Zum einen sind die gemessenen Ströme zu gering und zum anderen muss die Schichtstabilität erhöht werden. Im gegenwärtigen Zustand haben die Elektroden eine geringe Kapazität und eine kurze Lebensdauer. Diese Eigenschaften könnten durch bspw. eine Erhöhung der Schichtdicke und Abscheidung unter erhöhter Substrattemperatur möglich sein.

Optische Eigenschaften

In Abbildung 49 sind die UV-VIS-Spektren der Manganoxid- (grün) und der Kombinationsschichten (P40 rot und P75 blau) sowie des unbeschichteten Substratmaterials (Floatglas; Referenz; schwarz) dargestellt. Die wO5-20-RT-Proben sind als kompakte und die vO25-20-RT-Proben als gestrichelte Linie dargestellt. Die bräunlich transparenten Manganoxidschichten sowie die P75-wO5-20-RT-Probe weisen eine geringere Transmission (88 %) als die Referenzprobe (90 %) auf (bei 550 nm bis zu 2 Prozentpunkte). Die Proben P40-wO5-20-RT und P75-vO25-20-RT haben bei 550 nm fast die gleiche Transmission wie die Referenz. In einem größeren Wellenlängenbereich (ab ca. 750 nm) zeigt sich eine Transmissionsverbesserung um ca. 1,5 Prozentpunkte gegenüber der Referenz. Die Kombination der ca. 40 % porösen Siliciumoxidschicht mit der Mn_2O_3 -reichen Schicht (P40-vO25-20-RT) hat bei 550 nm eine Transmissionsverbesserung von ca. 0,7 Prozentpunkten. Eine deutlich verbesserte Transmission (ca. 2 Prozentpunkte) gegenüber der Referenz besitzt die P40-vO25-20-RT Probe in größeren Wellenlängenbereichen (ab ca. 750 nm).

Die von Xu et al. abgeschiedenen reinen Manganoxidschichten besitzen eine vergleichbare Transmission von maximal 80 %. Sie zeigten, dass das Transmissionsmaximum durch Vergrößerung der Körner zu höheren Wellenlängen verschoben werden kann (Quantum-Size-Effekt) [174]. Die bei 350 °C und 400 °C abgeschiedenen MnO-Schichten von Thirumalairajan et al. wiesen eine maximale Transmission von ca. 70 % auf [175]. Elektrogesponnene MnO/ Mn_3O_4 -Nanofasern besitzen bei höheren Wellenlängen (ab ca. 500 nm) eine gegenüber den hier gezeigten Schichten signifikant geringere Transmission (55 %) [176]. Larbi et al. erzeugten Manganoxidschichten mittels Sprühpyrolyse, die eine Transmission von 75 % in einem Wellenlängenbereich von >1500 nm aufweisen [177]. Durch die geringfügige Zugabe von Nickel konnte die Transmission dieser Schichten in kleineren Wellenlängenbereichen

(500 - 1500 nm) gesteigert werden [178]. Die von Ulutas et al. abgeschiedenen Manganoxidschichten wiesen in einem Wellenlängenbereich von > 900 nm sehr gute Transmissionswerte (ca. 88 %) auf [179].

Die Erhöhung der Transmission kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen kann es ein Resultat der entstandenen Schichtstruktur (Mottenaugeneffekt) sein. Sie kann aber auch durch konstruktive Interferenz der einfallenden Strahlen entstehen. Iari et al. zeigten am Beispiel von verschiedenen Multischichtsystemen aus wechselnden SiO_2 - und TiO_2 -Schichten die Transmissions- bzw. Reflexionsverbesserung. An einem Zweischichtsystem zeigten sie, dass eine Transmissionsverbesserung für eine Substrat/ TiO_2 / SiO_2 -Folge vorlag. Im Gegensatz dazu war die Transmission einer Substrat/ SiO_2 / TiO_2 -Beschichtung geringer als das Referenzmaterial. D. h., die oberste Schicht (im Zweischichtaufbau) muss für eine Transmissionserhöhung einen niedrigeren Brechungsindex besitzen [180]. Jamil et al. wiesen für verschiedene Mischoxide (MnO_2 , Mn_2O_3 und Mn_3O_4) Brechungsindizes (2, 3, 5 und 6 bei 550 nm) nach [181]. Der Brechungsindex der Siliciumoxidschicht ist kleiner als 1,5, damit ist die hochbrechende die obere Schicht. Die SiO_{2-x} -Schicht war sehr rau (vgl. Abschnitt 4.1) und die Manganoxidschicht hatte eine Schichtdicke von < 20 nm. Folglich ist die Transmissionsverbesserung der Probe P40-vO25-20-RT das Resultat eines strukturellen Effektes. Wenn Interferenz auftritt, wird diese durch eine Mischschicht aus MnO_x und SiO_{2-x} ausgelöst.

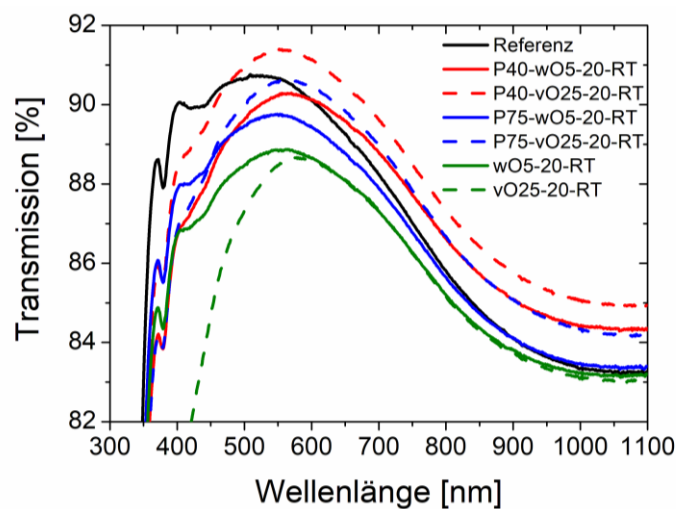


Abbildung 49: UV-VIS-Spektren der Manganoxidschichten (grün) und der Kombinationschichten (P40 rot und P75 blau) auf Floatglas sowie der Referenz (schwarz), die wO5-20-RT-Proben sind als kompakte und die vO25-20-RT Proben als gestrichelte Linie dargestellt.

5.2 Gold-dotierte Siliciumoxidschichten als Beispiel für eine gleichzeitige Abscheidung

Für eine gleichzeitige Abscheidung von Gold und SiO_{2-x} eignen sich zwei Varianten. Zum einen können beide Precursoren in einem bestimmten Verhältnis gemischt und gemeinsam mittels Precursordosiereinheit (Aerosolgenerator oder Düse-Pumpe-System) in den Prozessgasvolumenstrom eingebracht werden. Ein sich daraus ergebender Nachteil ist das feste Mischungsverhältnis des kombinierten Precursors. Infolgedessen wird der in Abbildung 1 (siehe Abschnitt 2.1) gezeigte Aufbau um ein Düse-Pumpen-System erweitert (vgl. Abbildung 2.7 in Referenz [6]). Dies ermöglicht es, die beiden Precursoren unabhängig voneinander dem Prozessgasvolumenstrom zuzuführen und entsprechend zu dosieren. Die im Nachfolgenden vorgestellten Ergebnisse wurden teilweise in Referenz [112] publiziert.

Die abgeschiedenen Schichten sollen im Anschluss auf ihre katalytische Wirkung untersucht werden. Für einen Vergleich wurden reine Goldschichten aus den Komplexen $[\text{AuO}_2\text{CH}_2\text{OMe}(\text{PR}_3)]$ (**1**, $\text{R} = \text{Et}$, **2**, $\text{R} = {}^n\text{Bu}$) und aus dem Komplex $[\text{Au}(\text{C}(\text{NH}_2)_2(=\text{S}))_2][\text{SO}_3\text{Me}]$ (**3**) und in Kombination mit der SiO_{2-x} -Matrix (**4**, **5** und **6**) appliziert. Die reinen Goldschichten waren farblos und transparent, wohingegen die $\text{SiO}_{2-x}:\text{Au}$ -Schichten geringfügig trübe (immer noch transparent) und farblos waren. Da die Ergebnisse der Carboxylate ($[\text{AuO}_2\text{CH}_2\text{OMe}(\text{PR}_3)]$) ähnlich waren, werden im Folgenden nur die Ergebnisse von **2**, **3**, **5** und **6** vorgestellt.

Die Morphologie der abgeschiedenen Schichten wurde mittels SEM untersucht. Abbildung 50 zeigt die Oberflächenaufnahmen von **2**, **3**, **5** und **6** sowie die Bruchkanten von **5** und **6**. Die Oberflächenaufnahmen der reinen Goldschichten zeigen fein verteilte Nanopartikel. Dabei entstehen mit dem $[\text{Au}(\text{C}(\text{NH}_2)_2(=\text{S}))_2][\text{SO}_3\text{Me}]$ Komplex signifikant mehr Goldnanopartikel. Die Oberflächenaufnahme von **5** zeigt eine homogene Verteilung der Goldnanopartikel in einer rauen, aber sehr kompakten Siliciumoxidschicht. Die Goldnanopartikel sind in der Oberflächenaufnahme von **6** nicht erkennbar, allerdings ist die SiO_{2-x} -Matrix sehr porös. Dies wird noch deutlicher, wenn die Bruchkanten der beiden Proben betrachtet werden. Während **5** eine sehr kompakte SiO_{2-x} -Matrix aufweist, besteht **6** aus sehr vielen zusammengelagerten SiO_{2-x} -Partikeln, in denen sich die Goldnanopartikel sehr fein verteilen können und somit eine sehr große Oberfläche besitzen.

Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde mittels XPS untersucht und ist in Tabelle 14 zusammengefasst. Schicht **2** weist einen Goldanteil von 3,8 at% auf. Die $\text{SiO}_{2-x}:\text{Au}$ -Schicht **5** besitzt einen geringeren Goldanteil von 1,2 at%. Zudem finden sich in beiden Schichten Bestandteile des verwendeten Precursors (Phosphor und Stickstoff). Im Gegensatz

zu **2** besitzt **3** einen deutlich höheren Goldanteil (13,3 at%). Dafür ist im Vergleich zu **2** ein erhöhter Anteil an Kohlenstoff nachweisbar. Durch die Verwendung des Düse-Pumpen-Systems für die Abscheidung der SiO_{2-x} -Matrix (bei **4** und **5** wurde die SiO_{2-x} -Matrix mit dem Aerosolgenerator erzeugt) und der Anpassung der HMDSO-Flussrate konnte für **6** ein ähnlicher Goldanteil erzeugt werden. Durch die SiO_{2-x} -Matrix steigt der Anteil an Sauerstoff.

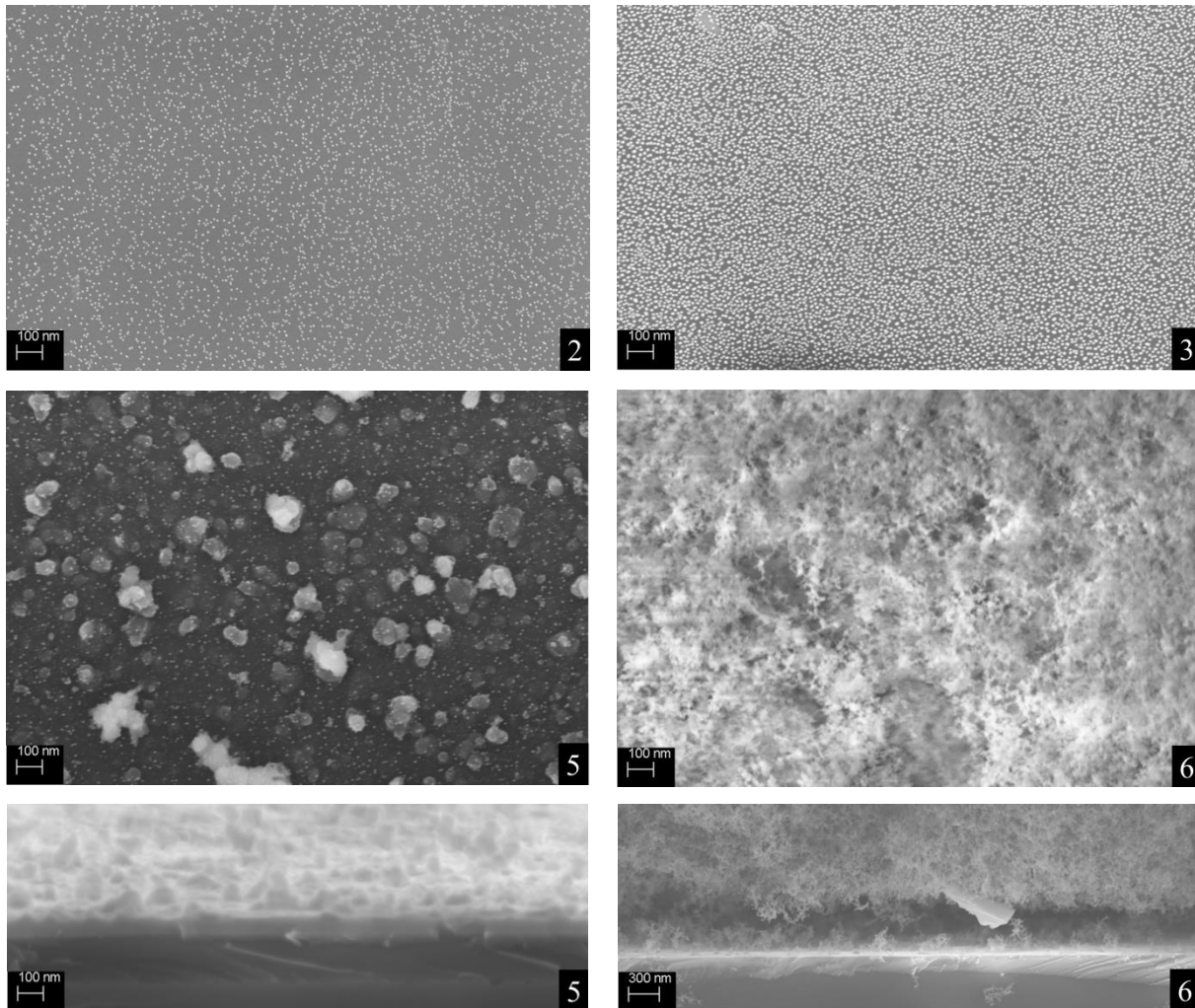


Abbildung 50: SEM-Oberflächen- und Bruchkanten-Aufnahmen von **2**, **3**, **5** und **6** auf Si-Wafer aus Referenz [112]

Tabelle 14: Schichtzusammensetzung bestimmt mittels XPS der reinen Goldschichten **2** und **3** sowie der Gold-dotierten SiO_{2-x} -Schichten (**5** und **6**) auf Si-Wafer [112]

Schicht	Schichtzusammensetzung [at%]					
	Au	Si	O	C	P	N
2	3,8	39,0	46,0	7,0	4,0	0,2
3	13,3	44,0	31,1	11,6	-	-
5	1,2	26,4	65,3	5,3	1,6	0,2
6	1,2	28,3	68,4	2,1	-	-

Um die Verteilung der Goldnanopartikel in der SiO_{2-x} -Matrix nachzuvollziehen, wurden XPS-Tiefenprofile erstellt, die in Abbildung 51 dargestellt sind. Die Abbildung zeigt die XPS-Tiefenprofile von **5** und **6** (links) und zur besseren Analyse des Goldanteils einen vergrößerten Ausschnitt (rechts). Bei allen Proben nimmt der Goldanteil bereits nach dem ersten Sputterschritt ab (ca. 0,4 at%). Für Schicht **5** sinkt der Anteil im weiteren Verlauf auf ein Fünftel der ursprünglichen Konzentration (0,2 at%) und bleibt bis zum Substrat (Floatglas, Bestandteile Ca, Mg und Na) konstant (nach ca. 6000 s sputtern). Für Schicht **6** sinkt der Goldanteil weniger schnell. Zudem muss deutlich länger gesputtert werden, bis die Schicht vollständig durchdrungen war (nach ca. 20000 s). Im Gegensatz zu den Tiefenprofilen der Manganoxid-Siliciumoxid-Schichten (Abbildung 45 im Abschnitt 5.1.2) erfolgt keine Tiefenkonvertierung, da sich die Vermessung des Kraters als zu kompliziert herausstellte. Die Schicht wurde durch die aufliegende Nadel (Profilometrie) verschoben. Für den Vergleich wurden deshalb die Sputterzeiten verwendet. Das Gold-Signal ist noch im Glas nachweisbar. Beim Sputtern finden Stoßprozesse statt, die einen Teil der Atome in das Substrat drücken. Gold besitzt im Vergleich zu Silicium und Sauerstoff eine niedrigere Nachweisgrenze, deshalb ist das Gold nach ein paar Sputterzyklen noch detektierbar.

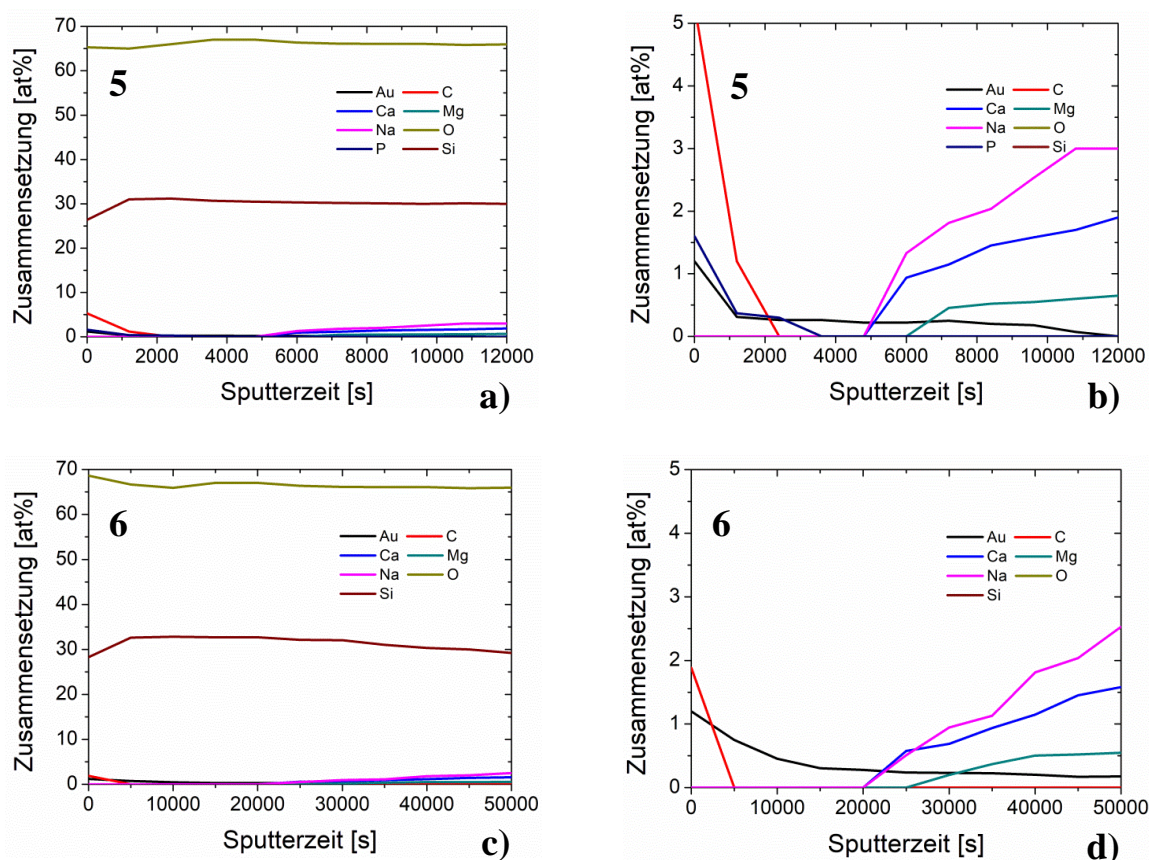


Abbildung 51: XPS-Tiefenprofile der SiO_{2-x} :Au-Schichten **5** (a) und b)) und **6** (c) und d)) auf Floatglas [112]

Die Bindungszustände des Goldes wurden anhand der Au 4f-Detailspektren analysiert. In Abbildung 52 ist beispielhaft das Detailspektrum von Schicht **6** dargestellt. Die zwei gefundenen Peaks korrelieren mit Au 4f_{7/2} und Au 4f_{5/2} [182]. Das Au 4f-Detailspektrum kann mit zwei Oxidationsstufen gefittet werden. Die Peaks für Au 4f_{7/2} bei 84,0 und 85,9 eV sind in guter Übereinstimmung mit metallischem Gold [183] und Au₂O₃ [184].

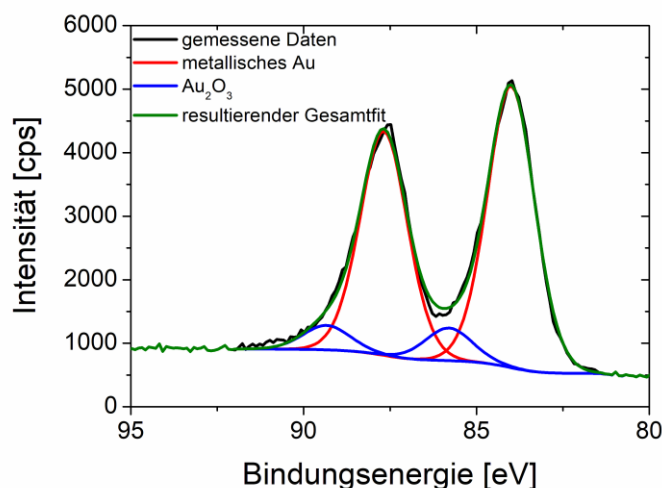


Abbildung 52: XPS-Detailspektrum von Au 4f_{7/2} der Schicht **6** auf Si-Wafer; metallisches Gold (rot) Au₂O₃ (blau) und resultierender Gesamtfit (grün) [112]

Die katalytische Wirkung der Schichten lässt sich bspw. mit der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol nachweisen. Die Durchführung der Katalyse wird in Referenz [185] beschrieben. Die katalytische Wirkung wird alle 60 s mittels UV-VIS-Spektroskopie analysiert. Die UV-VIS-Spektren der katalytischen Reduktion von 4-Nitrophenol in Anwesenheit der Schichten **2**, **3**, **5** und **6** sowie von Natriumborhydrid NaBH₄ sind in Abbildung 53 für den Ausgangswert, nach 5 min und nach 10 min dargestellt. Schicht **6** hat nach zehn Minuten ca. 50 % von 4-Nitrophenol abgebaut. Obwohl der Goldanteil der reinen Goldschichten größer ist, ist die katalytische Aktivität der SiO_{2-x}:Au-Schichten höher. Die katalytische Wirkung ist auf die große Oberfläche und das homogen in der Schicht verteilte Gold zurückzuführen. Ein Abbau von 4-Nitrophenol an undotierten SiO_{2-x}-Schichten war nicht vorgesehen.

Im Vergleich zur Literatur ist die katalytische Wirkung vergleichbar mit mesoporösen Siliciumdioxid-Schichten mit Gold [186], mesoporösen Zirkonoxid-Ceroxid-Schichten [187], Goldnanopartikel/Polymerschichten [188] oder Goldkatalysatoren auf einem Metallhydroxid-Nanokristall [189]. Im Vergleich zu mit Goldnanopartikeln versehenen Janus-Partikeln ist die katalytische Wirkung geringer. Die Janus-Partikel besitzen eine wesentlich größere Oberfläche [185].

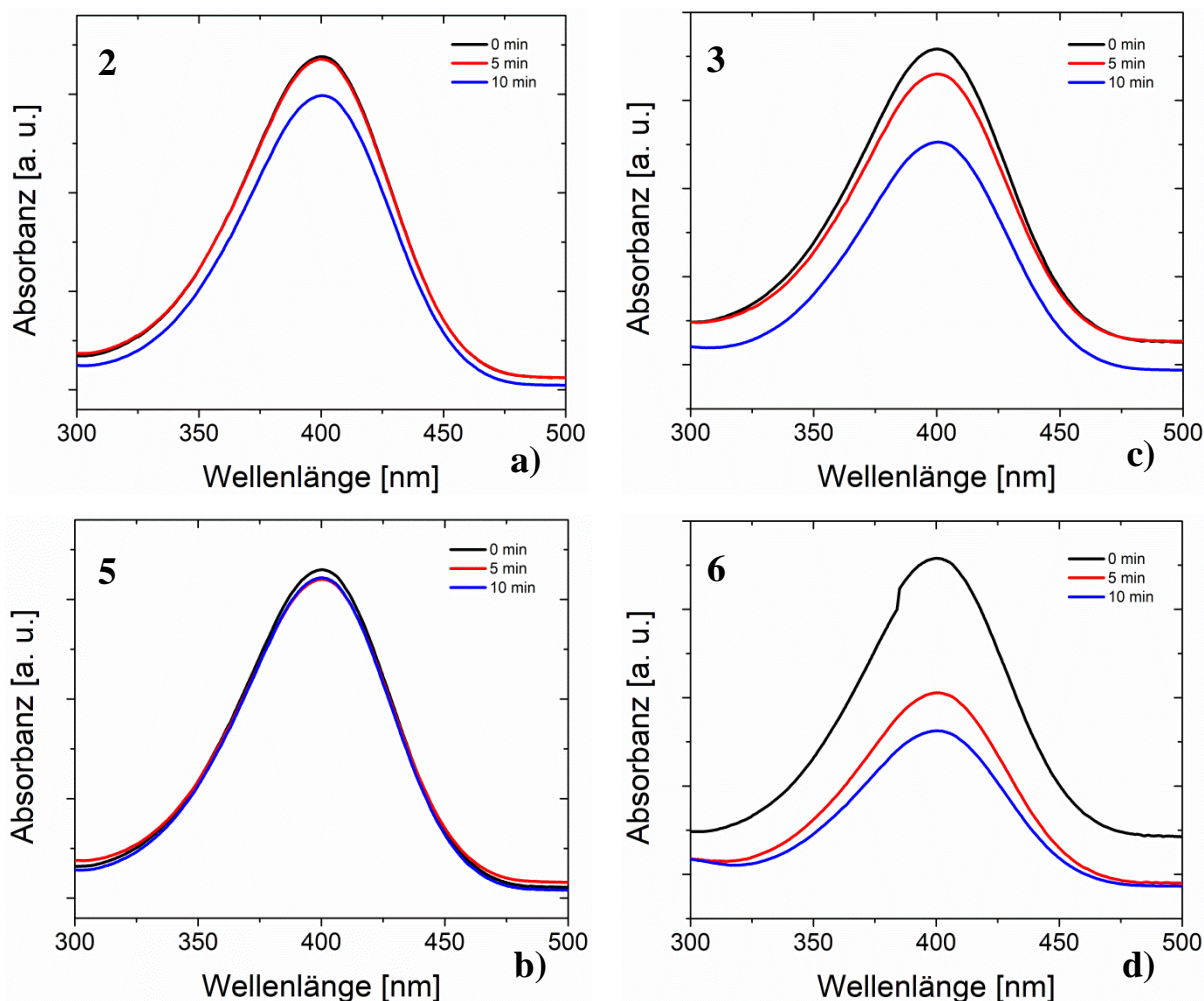


Abbildung 53: UV-VIS-Spektren der katalytischen Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol in Anwesenheit der Schichten a) **2**, b) **5**, c) **3** und d) **6** auf Floatglas [112]

Mit Hilfe des CCVD-Verfahrens ist es möglich, eine gezielte Funktionalisierung durch nachträgliches Abscheiden einer Manganoxidschicht oder durch gleichzeitiges Abscheiden mit Gold zu erreichen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidationsstufe der Manganoxide nur durch die Wahl der Abscheideparameter beeinflusst werden kann. Eine Abscheidung nur einer Oxidationsstufe wurde nicht erreicht. Durch den Temperatureintrag der Flamme kommt es zu einer Oxidation der Schicht. Eine funktionale Wirkung der Kombinationsschichten ($\text{MnO}_x/\text{SiO}_{2-x}$) konnte nur für eine Entspiegelung im VIS-Bereich erzielt werden. Durch eine Erhöhung der Abscheiderate ist eine Wirkungsverstärkung denkbar.

Dass die gleichzeitige Abscheidung von Matrix und funktionellem Material mit guter katalytischer Wirkung beim Abbau von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol möglich ist, wurde am Beispiel von Gold-dotierten SiO_{2-x} -Schichten gezeigt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Abscheidung definiert poröser nanoskaliger Siliciumoxidschichten, die genaue Bestimmung der Porosität durch den Einsatz komplementärer Analysemethoden an ihren Grenzen und die Funktionalisierung verschiedener poröser SiO_{2-x} -Matrizes durch gleichzeitiges Abscheiden oder nachträgliches Beschichten. Die Anlagenparameter der Flammenpyrolyse (CCVD) wurden zur Erzeugung definiert poröser SiO_{2-x} -Schichten variiert. Mittels der CCVD konnten durch Beschichtung der porösen Matrix funktionale Manganoxide (nachträgliche Beschichtung) bzw. mit Gold-dotierte poröse Siliciumoxidschichten (gleichzeitige Abscheidung) appliziert werden. Die poröse Matrix sollte die funktionelle Wirkung durch strukturelle Eigenschaften verstärken.

Abscheidung definiert poröser Siliciumoxidschichten

Unter Zuhilfenahme der statistischen Versuchsplanung konnten Siliciumoxidschichten mit signifikant unterschiedlichen Schichteigenschaften appliziert werden. Innerhalb des Parameterfeldes war es möglich, sehr dünne ($d < 30 \text{ nm}$), aber auch dickere ($100 \text{ nm} < d < 160 \text{ nm}$) Schichten zu erzeugen. Die Ergebnisse der zur Schichtdickenbestimmung eingesetzten Messmethoden stimmten gut überein. Die Schichtmorphologie, bestimmt mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM), zeichnete sich durch glatte und raue Strukturen (R_q bis zu 55 nm) aus. Unter Zuhilfenahme der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) konnte eine offene Porosität der SiO_{2-x} -Schichten nachgewiesen werden. Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen mit streifendem Einfall (GIXRD) zeigten, dass die abgeschiedenen Schichten röntgenamorph sind. Mittels XPS-Tiefenprofil konnte eine homogene Schichtzusammensetzung über die Tiefe festgestellt werden.

Mit Hilfe von Gravimetrie, Ellipsometrie und Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie (RBS) war die Bestimmung der Porosität der CCVD-Schichten möglich. Die einzelnen Methoden zeigten gute Übereinstimmungen. Die Porosität der bei Raumtemperatur abgeschiedenen SiO_{2-x} -Schichten variierte zwischen 21 und 93 %. Im Vergleich zu anderen Abscheidemethoden erlaubt die CCVD die Variation der Porosität in einem erheblich größeren Bereich und ohne großen technischen Aufwand oder zusätzliche Prozessschritte, wie nachträgliches Ätzen oder Template. Kompakte Schichten (Porosität $< 20 \%$) sind in diesem Parameterfeld auf Grund der Wachstumsmechanismen der SiO_{2-x} -Schichten nicht möglich. Es gibt Hinweise

darauf, dass die erste abgeschiedene Lage unter Variation der Abscheideparameter eine Ausnahme bilden kann.

Die Messmethoden für die Porosität sind in ihrer Genauigkeit stark limitiert. Die Gravimetrie ist insbesondere durch den Massefehler begrenzt und bei Schichten kleiner 20 nm zu stark fehlerbehaftet. Eine weitere Fehlerquelle ist die Adsorption von Wasser, das eine zusätzliche Masse besitzt. Mit Hilfe von BET-Untersuchungen konnte, anhand der Bestimmung der Oberfläche, die Menge an adsorbiertem Wasser bestimmt und dessen Masse berechnet werden. Mit Zunahme der Porosität steigt die Menge an adsorbiertem Wasser und gleichzeitig der Fehler bei der Massebestimmung der Schicht. Die Messwertgenauigkeit der Ellipsometrie ist maßgeblich durch die geringe Dicke ($d < 10$ nm) und die hohe Rauheit der SiO_{2-x} -Schichten beeinträchtigt. Durch geeignete Modellierung kann der Fehler minimiert werden.

Erstmals wurde gezeigt, dass mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) eine Bestimmung der Porosität möglich ist. Dafür müssen die signifikanten Schwingungsbanden der SiO_{2-x} -Schicht bei 1200 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 935 cm^{-1} und 800 cm^{-1} analysiert werden. Unter Berücksichtigung der Schichtdicke kann die erhaltene Signalstärke pro Einheitsvolumen linear mit der Porosität korreliert werden. Mit Hilfe der erhaltenen Regressionsgeraden kann, bei exakter Bestimmung der Schichtdicke, auf die Porosität von SiO_{2-x} -Schichten < 10 nm rückgeschlossen werden.

Durch die Kombination aller Methoden (Gravimetrie, Ellipsometrie, RBS und FTIR) kann die Porosität auch sehr dünner Schichten mit geringem Fehler bestimmt werden.

Die Auswertung der statistischen Versuchsplanung erlaubte, die für die gezielte Einstellung der Porosität mittels CCVD-Verfahren signifikanten Prozessparameter (Brenner-Substrat-Abstand und Durchlaufanzahl) zu ermitteln.

In dieser Arbeit wurden erstmals Mesoporen (4 – 5, 7,5 und 10 – 15 nm) in flammenpyrolytisch erzeugten SiO_{2-x} -Schichten nachgewiesen, deren Anzahl im Vergleich zu anderen Abscheideverfahren aber gering war. Dies liegt in der sehr offenporigen Struktur der applizierten Siliciumoxidschichten begründet. Durchgeführte reaktive Molekulardynamische- und Molekulardynamische-Simulationen zeigen, dass eine starke Vernetzungsreaktion in kurzer Zeit innerhalb der Flamme stattfindet, noch bevor die Partikel die Substratoberfläche erreichen. Auf der Substratoberfläche ankommende Partikel erzeugen eine definierte Porosität, die auch nachgewiesen werden konnte. Allerdings zeigen die Simulationen auch, dass ein säulenartiges Wachstum der Schicht die Ausbildung von Poren nicht begünstigt.

Funktionalisierung der porösen Matrix

Die hohe Varianz an Porosität der CCVD-Siliciumoxidschicht ermöglicht einen Einsatz für die Erhöhung der Wirkung von zahlreichen Funktionalisierungen durch Oberflächenvergrößerung.

Nur durch die Änderung der Prozessparameter war es mit dem gleichen Precursor möglich, die Oxidationsstufe von flammenpyrolytisch erzeugten Manganoxidschichten zu variieren. Erstmals konnte durch die Reduzierung des Sauerstoffanteils in der Flamme und die Abscheidung innerhalb der reduzierenden Zone der Flamme die Oxidationsstufe der Manganoxidschichten gesenkt werden. Allerdings war es nicht möglich, eine einzige Oxidationsstufe in reiner Form einzustellen, es lagen immer mehrere Oxidationsstufen (MnO , Mn_2O_3 und MnO_2) in unterschiedlichen Anteilen vor. Durch die hohe Temperatur der Flamme kommt es immer zur Oxidation der Schicht, was eine Einstellung nur einer Oxidationsstufe durch das CCVD-Verfahren verhindert.

In dieser Dissertation wurde zum ersten Mal eine poröse Siliciumoxid-Matrix mit Manganoxid unterschiedlicher Oxidationsstufen über das CCVD-Verfahren funktionalisiert. Entscheidend dabei war, dass sich das Porengefüge der Matrix bei der Abscheidung, insbesondere durch den hohen Temperatureintrag der Flamme, nicht änderte. Das heißt, dass die durch die Porosität erzeugte Oberflächenvergrößerung erhalten blieb.

Die so erzeugten Kombinationsschichten wurden auf ihre Wirkungsverstärkung durch die Oberflächenvergrößerung untersucht.

Die Kombinationsschichten zeichneten sich durch verbesserte optische Eigenschaften aus. Insbesondere die Entspiegelung im VIS-Bereich führte zu einer signifikanten Erhöhung der Transmission. Prinzipiell ist der Einsatz als Elektrodenmaterial denkbar. Die elektrische Leitfähigkeit der Kombinationsschichten war gering ($30 \mu\text{A}$). Bei der Abscheidung bei Raumtemperatur entstehen vorzugsweise keine Kristallite, die für die antibakterielle Wirkung, neben der Oberflächenvergrößerung, maßgeblich entscheidend sind. Es konnte keine antibakterielle Wirkung der MnO_x -Schichten nachgewiesen werden.

Die Abscheidung dünner Schichten mittels CCVD eignet sich auch für eine gleichzeitige Beschichtung von Matrix und funktionalem Material, wie diese Arbeit zeigt. Erstmals konnte eine gezielte Dotierung der porösen flammenpyrolytisch erzeugten SiO_{2-x} -Schicht mit Gold demonstriert werden. Die hervorragende katalytische Wirkung beim Abbau von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol war vergleichbar mit ähnlichen Schichtsystemen anderer Abscheidemethoden.

Abschließend kann gesagt werden, dass mittels der CCVD definiert poröse Siliciumoxidschichten nur durch Änderung der Abscheideparameter in einem großen Bereich der Porosität appliziert werden können. Die Porosität auch sehr dünner Siliciumoxidschichten kann durch den Einsatz mehrerer Messmethoden an ihren physikalischen Grenzen genau bestimmt werden. Diese Arbeit zeigte eine Funktionalisierung durch nachträgliches Beschichten bzw. gleichzeitiges Abscheiden von Matrix und Funktionsmaterial.

Auf Grundlage dieser Dissertation kann für die Flammenpyrolyse durch Fortführung der statistischen Versuchsplanung (Optimierung) eine SiO_{2-x} -Schicht mit definierter Porosität und anderen gewünschten Schichteigenschaften, bspw. definierte Schichtdicke oder Erreichen einer bestimmten Rauheit, appliziert werden. Durch die Anpassung des Parameterfeldes bei der statistischen Versuchsplanung, bspw. der Substrattemperatur, kann der Bereich zur Einstellung der Porosität ($< 20\%$) abgeschiedener SiO_{2-x} -Schichten möglicherweise erweitert werden. Dies erhöht aber den experimentellen und Auswertungs-Aufwand erheblich.

Die Bestimmung der Porosität sehr dünner Schichten mittels FTIR wurde demonstriert, allerdings konnte dieser Zusammenhang bisher nur für flammenpyrolytische Siliciumoxidschichten nachgewiesen werden. Für andere Abscheidemethoden und Materialien kann eine andere Korrelation vorliegen, die erst noch bestimmt werden muss.

Weiterführende Untersuchungen sollten sich mit der Erhöhung der Anzahl an Mesoporen innerhalb der porösen Schicht durch eine Abscheidung bei gezielt eingestellter Substrattemperatur beschäftigen.

Zukünftige Simulationen müssen die Partikelgrößenverteilung einbeziehen, die sich bei der Kondensation in der Flamme und in der Schicht einstellt, um gezielte Aussagen zur Entstehung von Porosität, Poren und Porenform treffen zu können.

Es wurde die Integration von funktionalem Material in die poröse SiO_{2-x} -Matrix durch nachträgliches Beschichten mit Manganoxid und gleichzeitige Abscheidung mit Gold gezeigt. Eine signifikante Steigerung der funktionalen Wirkung kann möglicherweise durch Änderung von Anlagengeometrien oder durch Kühlung der Proben während der Abscheidung erreicht werden. Fortführende Untersuchungen müssen sich mit der Erhöhung der Abscheiderate und der Verhinderung der Ablösungsprozesse bei den Manganoxidschichten beschäftigen. Durch eine Erhöhung der Precursorkonzentration kann dies möglicherweise optimiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] FREY, H.; KHAN, H. R. (Hrsg.): *Handbook of Thin-Film Technology*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015 - ISBN 978-3-642-05429-7
- [2] ZUNKE, I.; RÜFFER, P.; TÖLKE, T.; HEFT, A.; GRÜNLER, B.; SCHIMANSKI, A.; GRIER, J. M. (Hrsg.): *Combustion Types of Reactions, Fundamental Processes and Advanced Technologies*. New York: Nova Science Publisher, 2014 - ISBN 978-1-62948-969-8
- [3] BRÄUNINGER, M.; LESCHUS, L.; ROSSEN, A.: *Ursachen von Preispeaks, -einbrüchen und-trends bei mineralischen Rohstoffen* : Deutsche Rohstoffagentur (DERA), Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), ISSN: 2193-5319, 2013
- [4] RÜFFER, P.: *Untersuchungen zur Korrosion von Floatglas sowie Abscheidung und Charakterisierung der Barrierewirkung dünner Schichten*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät, Dissertation, 2012
- [5] STRUPPERT, T.: *Spektroskopische Untersuchungen an Si-dotierten Propan-Luft-Flammen bei der Abscheidung von amorphen SiO₂-Schichten*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät, Dissertation, 2011
- [6] ZUNKE, I.: *Erzeugung von halbleitenden transparenten Zinkoxid- Nanoschichten unter Atmosphärendruckverhältnissen durch flammenpyrolytische Abscheidung*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Physikalisch-Astronomische Fakultät, Dissertation, 2014
- [7] ROTH, P.: *Particle Synthesis in Flames*. Heidelberg : Topical Review at 31st International Symposium on Combustion, 2006
- [8] VOLMER, M.; WEBER, A.: Keimbildung in übersättigten Gebilden. In: *Z. phys. Chemie* Bd. 119 (1926), S. 277–301
- [9] BECKER, R.; DÖRING, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. In: *Annalen der Physik* Bd. 416 (1935), Nr. 8, S. 719–752
- [10] FRENKEL, J.: A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena. In: *The Journal of Chemical Physics* Bd. 7 (1939), Nr. 7, S. 538–547
- [11] ZELDOVICH, J. B.: On the theory of new phase formation: cavitation. In: *Acta Physicochim. USSR* Bd. 18 (1943), S. 1–22
- [12] ULRICH, G. D.: Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames. In: *Combustion Science and Technology* Bd. 4 (1971), Nr. 1, S. 47–57

-
- [13] ULRICH, G. D; RIEH, J. W: Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames. In: *Journal of Colloid and Interface Science* Bd. 87 (1982), Nr. 1, S. 257–265
- [14] FARRIS, S.; POZZOLI, S.; BIAGIONI, P.; DUÓ, L.; MANCINELLI, S.; PIERGIOVANNI, L.: The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers – A review. In: *Polymer* Bd. 51 (2010), Nr. 16, S. 3591–3605
- [15] BURKERT, A.; MÜLLER, D.; PAA, W.: Si and SiO detection in a HMDSO/propane/air flame using spatially resolved optical emission spectroscopy (OES). In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* Bd. 114 (2013), S. 101–108
- [16] VANDOOREN, J.; BRANCH, M. C.; VAN TIGGELEN, P. J.: Comparisons of the structure of stoichiometric $\text{CH}_4\text{N}_2\text{OAr}$ and $\text{CH}_4\text{O}_2\text{Ar}$ flames by molecular beam sampling and mass spectrometric analysis. In: *Combustion and Flame* Bd. 90 (1992), Nr. 3–4, S. 247–258
- [17] SUTHERLAND, I.; BREWIS, D. M.; HEALTH, R. J.; SHENG, E.: Modification of polypropylene surfaces by flame treatment. In: *Surface and Interface Analysis* Bd. 17 (1991), Nr. 7, S. 507–510
- [18] STOLLBERG, D. W.; CARTER, W. B.; HAMPIKIAN, J. M.: Combustion CVD of magnesium spinel and nickel spinel. In: *Surface and Coatings Technology* Bd. 94–95 (1997), S. 137–143
- [19] DHONGE, B. P.; MATHEWS, T.; SUNDARI, S. T.; KAMRUDDIN, M.; DASH, S.; TYAGI, A.K.: Combustion chemical vapour deposition of Al_2O_3 films: Effect of temperature on structure, morphology and adhesion. In: *Surface and Coatings Technology* Bd. 205 (2010), Nr. 7, S. 1838–1842
- [20] SCHINKINGER, B; PETZOLD, R; TILLER, H.-J.; GRUNDMEIER, G.: Chemical structure and morphology of ultrathin combustion CVD layers on zinc coated steel. In: *Applied Surface Science* Bd. 179 (2001), Nr. 1–4, S. 79–87
- [21] RÜFFER, P.; HEFT, A.; LINKE, R.; STRUPPERT, T.; GRÜNLER, B.: Characterisation of thin SiO_x -layers on float glass deposited by Combustion Chemical Vapour Deposition (C-CVD). In: *Surface and Coatings Technology* Bd. 232 (2013), S. 582–586
- [22] STRUPPERT, T.; HEFT, A.; GRÜNLER, B.: Thin functional films by combustion chemical vapour deposition (C-CVD). In: *Thin Solid Films* Bd. 520 (2012), Nr. 12, S. 4106–4109
- [23] KRETZSCHMAR, B. S. M.; ASSIM, K.; PREUB, A.; HEFT, A.; KORB, M.; PÜGNER, M.; LAMPKE, T.; GRÜNLER, B.; U. A.: Cobalt and manganese carboxylates for metal oxide thin film deposition by applying the atmospheric pressure combustion chemical vapour deposition process. In: *RSC Advances* Bd. 8 (2018), Nr. 28, S. 15632–15640

- [24] ZUNKE, I.; HEFT, A.; SCHÄFER, P.; HAIDU, F.; LEHMANN, D.; GRÜNLER, B.; SCHIMANSKI, A.; ZAHN, D. R. T.: Conductive zinc oxide thin film coatings by combustion chemical vapour deposition at atmospheric pressure. In: *Thin Solid Films* Bd. 532 (2013), S. 50–55
- [25] STRUPPERT, T.; JAKOB, A.; HEFT, A.; GRÜNLER, B.; LANG, H.: The use of silver(I)-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetate as precursor in the deposition of thin silver layers on float glass by the atmospheric pressure combustion chemical vapor deposition process. In: *Thin Solid Films* Bd. 518 (2010), Nr. 20, S. 5741–5744
- [26] CARTER, W.B.; BOOK, G.W.; POLLEY, T. A.; STOLLBERG, D. W.; HAMPIKIAN, J. M.: Combustion chemical vapor deposition of CeO₂ film. In: *Thin Solid Films* Bd. 347 (1999), Nr. 1–2, S. 25–30
- [27] RIEDEL, E.: *Anorganische Chemie 4. Auflage*. Berlin / New York : de Gruyter, 1999 — ISBN 3-11-016602-X
- [28] WIBERG, H.; WIBERG, E.; HOLLEMAN, A.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 101. Auflage*. Berlin / New York : de Gruyter, 1995
- [29] KRETZSCHMAR, B. S. M.: *Flammengestützte Abscheidung verschiedener Schichtsysteme und Optimierung des r-CCVD Prinzips*, Westsächsische Hochschule Zwickau, Physikalische Technik/ Informatik, Masterarbeit, 2015
- [30] KOLB, F. M.: *Charakterisierung von Siliciumnanodrähten*, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, Dissertation, 2005
- [31] GHANDHI, S. K.: *VLSI Fabrication Principles 2. Auflage* : John Wiley & Sons, 1994
- [32] MA, H.-P.; YANG, J.-H.; YANG, J.-G.; ZHU, L.-Y.; HUANG, W.; YUAN, G.-J.; FENG, J.-J. ; JEN, T.-C.; U. A.: Systematic Study of the SiO_x Film with Different Stoichiometry by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition and Its Application in SiO_x/SiO₂ Super-Lattice. In: *Nanomaterials* Bd. 9 (2019), Nr. 1, S. 55
- [33] PFEIFFER, N.: *Herstellung von größenkontrollierten, modifizierten SiO₂-Partikeln nach Stöber und ihr Einfluss auf das tribologische Verhalten von Epoxidharz-Komponenten*, Technische Universität Kaiserslautern, Institut für Verbundwerkstoffe (IVW) Fachbereich Chemie, Dissertation, 2016
- [34] RÄDLEIN, E.: *Werkstoffkundliche Beurteilung von Gläsern und Schichten mittels Rastersondenmikroskopie*, Technische Universität Clausthal, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Habilitation, 1999

-
- [35] TRIONI, M. I.; BONGIORNO, A.; COLOMBO, L.: Structural properties of silica surface: a classical molecular dynamics study. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* Bd. 220 (1997), Nr. 2–3, S. 164–168
- [36] JANDA, R.; ROULET, J.-F.; WULF, M.; TILLER, H.-J.: A new adhesive technology for all-ceramics. In: *Dental Materials* Bd. 19 (2003), Nr. 6, S. 567–573
- [37] HEFT, A.; STRUPPERT, T.; PFUCH, A.; HOMUTH, M.; GRÜNLER, B.: Abscheidung von dünnen funktionellen Schichten bei Atmosphärendruck. In: SUCHENTRUNK (Hrsg.): *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Bd. 64. Bad Saulgau : Leuze Verlag, 2008, S. 137–149
- [38] GRÜNIGER, A.; BIEDER, A.; SONNENFELD, A.; VON ROHR, PH. R.; MÜLLER, U.; HAUERT, R.: Influence of film structure and composition on diffusion barrier performance of SiO_x thin films deposited by PECVD. In: *Surface and Coatings Technology* Bd. 200 (2006), Nr. 14–15, S. 4564–4571
- [39] EVANS, P.; ENGLISH, T.; HAMMOND, D.; PEMBLE, M. E.; SHEEL, D. W.: The role of SiO₂ barrier layers in determining the structure and photocatalytic activity of TiO₂ films deposited on stainless steel. In: *Applied Catalysis A: General* Bd. 321 (2007), Nr. 2, S. 140–146
- [40] JOSHI, B. N.; MHAISAGAR, Y. S.; MAHAJAN, A. M.: Surface modification of porous SiO₂ thin film by chemical treatment. In: *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications* Bd. 4 (2010), Nr. 9, S. 1304–1306
- [41] HONG, J.-K.; YANG, H.-S.; JO, M.-H.; PARK, H.-H.; CHOI, S.-Y.: Preparation and characterization of porous silica xerogel film for low dielectric application. In: *Thin Solid Films* Bd. 308–309 (1997), S. 495–500
- [42] YANG, P.-Z.; LIU, L.-M.; MO, J.-H.; YANG, W.: Characterization of PECVD grown porous SiO₂ thin films with potential application in an uncooled infrared detector. In: *Semiconductor Science and Technology* Bd. 25 (2010), Nr. 4, S. 045017
- [43] KIM, K.; KIM, S.; AN, S.; LEE, G.-H.; KIM, D.; HAN, S.: Anti-reflection porous SiO₂ thin film deposited using reactive high-power impulse magnetron sputtering at high working pressure for use in a-Si:H solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* Bd. 130 (2014), S. 582–586
- [44] RAUT, H. K.; NAIR, A. S.; DINACHALI, S. S.; GANESH, V. A.; WALSH, T. M.; RAMAKRISHNA, S.: Porous SiO₂ anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* Bd. 111 (2013), S. 9–15

- [45] NAGEL, H ; METZ, A ; HEZEL, R: Porous SiO₂ films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition – a novel antireflection coating technology for photovoltaic modules. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* Bd. 65 (2001), Nr. 1–4, S. 71–77
- [46] HELSCH, G. ; RÄDLEIN, E. ; FRISCHAT, G. H.: On the origin of the aging process of porous SiO₂ antireflection coatings. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* Bd. 265 (2000), Nr. 1–2, S. 193–197
- [47] TKACHENKO, V.; MARINO, A.; OTÓN, E.; BENNIS, N.; OTÓN, J. M.: Morphology of SiO₂ films as a key factor in alignment of liquid crystals with negative dielectric anisotropy. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* Bd. 7 (2016), S. 1743–1748
- [48] BARRANCO, A.; COTRINO, J.; YUBERO, F.; ESPINÓS, J. P.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R.: Room temperature synthesis of porous SiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* Bd. 22 (2004), Nr. 4, S. 1275–1284
- [49] GHAZARYAN, L.; KLEY, E.-B.; TÜNNERMANN, A.; SZEGHALMI, A.: Nanoporous SiO₂ thin films made by atomic layer deposition and atomic etching. In: *Nanotechnology* Bd. 27 (2016), Nr. 25, S. 255603
- [50] JANIAK, C.; MEYER, H.; GUDAT, D.; KURZ, P.: Festkörperchemie. In: MEYER (Hrsg.): *Moderne Anorganische Chemie 5. Auflage*. Berlin / Boston : de Gruyter GmbH, 2018, S. 324
- [51] SUN, Y.; HU, X.; LUO, W.; XIA, F.; HUANG, Y.: Reconstruction of Conformal Nanoscale MnO on Graphene as a High-Capacity and Long-Life Anode Material for Lithium Ion Batteries. In: *Advanced Functional Materials* Bd. 23 (2013), Nr. 19, S. 2436–2444
- [52] ZHANG, J.; ZHANG, W.; HE, T.; AMINU, I. S.; KOU, Z.; LI, J.; MU, S.: Smart reconstruction of dual-carbon decorated MnO for anode with high-capacity and ultralong-life lithium storage properties. In: *Carbon* Bd. 115 (2017), S. 95–104
- [53] ZHONG, K.; XIA, X.; ZHANG, B.; LI, H.; WANG, Z.; CHEN, L.: MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries. In: *Journal of Power Sources* Bd. 195 (2010), Nr. 10, S. 3300–3308
- [54] RAMESH, K.; CHEN, L.; CHEN, F.; LIU, Y.; WANG, Z.; HAN, Y.-F.: Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ catalysts. In: *Catalysis Today* Bd. 131 (2008), Nr. 1–4, S. 477–482

-
- [55] SHULL, C. G.; STRAUSSER, W. A.; WOLLAN, E. O.: Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances. In: *Physical Review* Bd. 83 (1951), Nr. 2, S. 333–345
- [56] DING, Y.; HOU, C.; LI, B.; LEI, Y.: Sensitive Hydrazine Detection Using a Porous Mn_2O_3 Nanofibers-Based Sensor. In: *Electroanalysis* Bd. 23 (2011), Nr. 5, S. 1245–1251
- [57] LIU, M.; WANG, Y.; CHENG, Z.; ZHANG, M.; HU, M.; LI, J.: Electrospun Mn_2O_3 nanowrinkles and Mn_3O_4 nanorods: Morphology and catalytic application. In: *Applied Surface Science* Bd. 313 (2014), S. 360–367
- [58] DENG, Y.; LI, Z.; SHI, Z.; XU, H.; PENG, F.; CHEN, G.: Porous Mn_2O_3 microsphere as a superior anode material for lithium ion batteries. In: *RSC Advances* Bd. 2 (2012), Nr. 11, S. 4645
- [59] LI, Z.-Y.; SHAHEER AKHTAR, M.; BUI, P. T. M. ; YANG, O.-B.: Predominance of two dimensional (2D) Mn_2O_3 nanowalls thin film for high performance electrochemical supercapacitors. In: *Chemical Engineering Journal* Bd. 330 (2017), S. 1240–1247
- [60] DUBAL, D. P.; DHAWALE, D. S.; SALUNKHE, R. R.; FULARI, V. J.; LOKHANDE, C. D.: Chemical synthesis and characterization of Mn_3O_4 thin films for supercapacitor application. In: *Journal of Alloys and Compounds* Bd. 497 (2010), Nr. 1–2, S. 166–170
- [61] TIAN, Z.-Y. ; MOUNTAPMBEME KOUOTOU, P.; BAHLOWANE, N.; TCHOUA NGAMOU, P. H.: Synthesis of the Catalytically Active Mn_3O_4 Spinel and Its Thermal Properties. In: *The Journal of Physical Chemistry C* Bd. 117 (2013), Nr. 12, S. 6218–6224
- [62] LI, N.; GENG, Z.; CAO, M.; REN, L.; ZHAO, X.; LIU, B.; TIAN, Y.; HU, C.: Well-dispersed ultrafine Mn_3O_4 nanoparticles on graphene as a promising catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate. In: *Carbon* Bd. 54 (2013), S. 124–132
- [63] SINGLA, M. L.; AWASTHI, S.; SRIVASTAVA, A.: Humidity sensing; using polyaniline/ Mn_3O_4 composite doped with organic/inorganic acids. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* Bd. 127 (2007), Nr. 2, S. 580–585
- [64] CHOWDHURY, A.-N.; AZAM, MD. S.; AKTARUZZAMAN, MD.; RAHIM, A.: Oxidative and antibacterial activity of Mn_3O_4 . In: *Journal of Hazardous Materials* Bd. 172 (2009), Nr. 2–3, S. 1229–1235
- [65] BELKHEDKAR, M. R.; UBALE, A. U.: Physical properties of nanostructured Mn_3O_4 thin films synthesized by SILAR method at room temperature for antibacterial application. In: *Journal of Molecular Structure* Bd. 1068 (2014), S. 94–100

- [66] JIN, H.; HAGEN, D.; KARPPINEN, M.: Low-temperature atomic layer deposition of crystalline manganese oxide thin films. In: *Dalton Transactions* Bd. 45 (2016), Nr. 46, S. 18737–18741
- [67] REDDY, R. N.; REDDY, R. G.: Sol–gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors. In: *Journal of Power Sources* Bd. 124 (2003), Nr. 1, S. 330–337
- [68] REDDY, R. N.; REDDY, R. G.: Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material. In: *Journal of Power Sources* Bd. 132 (2004), Nr. 1–2, S. 315–320
- [69] QU, J.; SHI, L.; HE, C.; GAO, F.; LI, B.; ZHOU, Q.; HU, H.; SHAO, G.; U. A.: Highly efficient synthesis of graphene/MnO₂ hybrids and their application for ultrafast oxidative decomposition of methylene blue. In: *Carbon* Bd. 66 (2014), S. 485–492
- [70] XIA, C.; NING, W.; LIN, G.: Facile synthesis of novel MnO₂ hierarchical nanostructures and their application to nitrite sensing. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* Bd. 137 (2009), Nr. 2, S. 710–714
- [71] ZHANG, Y.; CUI, X.; SHI, F.; DENG, Y.: Nano-Gold Catalysis in Fine Chemical Synthesis. In: *Chemical Reviews* Bd. 112 (2012), Nr. 4, S. 2467–2505
- [72] STRATAKIS, M.; GARCIA, H.: Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes. In: *Chemical Reviews* Bd. 112 (2012), Nr. 8, S. 4469–4506
- [73] HARUTA, M.: Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. In: *Gold Bulletin* Bd. 37 (2004), Nr. 1–2, S. 27–36
- [74] BIAN, Z.; TACHIKAWA, T.; ZHANG, P.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T.: Au/TiO₂ Superstructure-Based Plasmonic Photocatalysts Exhibiting Efficient Charge Separation and Unprecedented Activity. In: *Journal of the American Chemical Society* Bd. 136 (2014), Nr. 1, S. 458–465
- [75] WU, B.; LIU, D.; MUBEEN, S.; CHUONG, T. T.; MOSKOVITS, M.; STUCKY, G. D.: Anisotropic Growth of TiO₂ onto Gold Nanorods for Plasmon-Enhanced Hydrogen Production from Water Reduction. In: *Journal of the American Chemical Society* Bd. 138 (2016), Nr. 4, S. 1114–1117
- [76] SCOTT, J.: Tile Fungus. In: *Brit. Clayworker* Bd. 18 (1920), S. 138

-
- [77] WASHBURN, E. W.: POROSITY: I. PURPOSE OF THE INVESTIGATION II. POROSITY AND THE MECHANISM OF ABSORPTION¹. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 4 (1921), Nr. 11, S. 916–922*
- [78] CHOQUETTE, P. W.; PRAY, L. C.: Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates. In: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* Bd. 54 (1970), Nr. 2, S. 207–250
- [79] BITTNER, A.; SCHMITT, A.; JAHN, R.; LÖBMANN, P.: Characterization of stacked sol–gel films: Comparison of results derived from scanning electron microscopy, UV–vis spectroscopy and ellipsometric porosimetry. In: *Thin Solid Films* Bd. 520 (2012), Nr. 6, S. 1880–1884
- [80] OLIVEIRA, M. V.; PEREIRA, L. C.; CAIRO, C. A. A.: Porous Structure Characterization in Titanium Coating for Surgical Implants. In: *Materials Research* Bd. 5 (2002), Nr. 3, S. 269–273
- [81] ZDRAVKOV, B.; ČERMÁK, J.; ŠEFARA, M.; JANKŮ, J.: Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. In: *Open Chemistry* Bd. 5 (2007), Nr. 2, S. 385–395
- [82] ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. M.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; U. A.: Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). In: *Pure and Applied Chemistry* Bd. 66 (1994), Nr. 8, S. 1739–1758
- [83] RUIKE, M.; KASU, T.; SETOYAMA, N.; SUZUKI, T.; KANEKO, K.: Inaccessible Pore Characterization of Less-Crystalline Microporous Solids. In: *The Journal of Physical Chemistry* Bd. 98 (1994), Nr. 38, S. 9594–9600
- [84] DUBININ, M. M.: Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model. In: *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* Bd. 28 (1979), Nr. 8, S. 1560–1564
- [85] CHEREMSKOJ, P. G.: Metodi izsleddovania poresti tvurdi tel. In: *Energoatomizdat*.
- [86] KODIKARA, J.; BARBOUR, S. L.; FREDLUND, D. G.: Changes in Clay structure and behaviour due to wetting and drying. In: *7th Australian-New Zealand Conference on Geomechanics* (1999), S. 179–186

*Originalname Waseburn; Schreibfehler siehe WASHBURN, E. W.; FOOTITT, F. F.: POROSITY: III. WATER AS AN ABSORPTION LIQUID. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 4 (1921), Nr. 12, S. 961–982

- [87] DUBININ, M. M.: The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. In: *Chemical Reviews* Bd. 60 (1960), Nr. 2, S. 235–241
- [88] BUBERT, H.; JENETT, H.: *Surface and Thin Film Analysis*. Weinheim : Wiley-VCH, 2002
- [89] KARIPER, İ. A.: Structural, optical and porosity properties of CdI₂ thin film. In: *Journal of Materials Research and Technology* Bd. 5 (2016), Nr. 1, S. 77–83
- [90] SKOCZEK, E.; JAGLARZ, J.; KARASIŃSKI, P.: Ellipsometric and Spectrophotometric Investigations of Porous Silica Thin Films Produced by Sol-Gel Method. In: *Acta Physica Polonica A* Bd. 120 (2011), Nr. 4, S. 732–735
- [91] GÖTZ, G.; GÄRTNER, K.: *High Energy Ion Beam Analysis of Solids*. Berlin : Akademie-Verlag, 1988
- [92] HEFT, A.: *Untersuchung zur Strahlenschädenerzeugung und –ausheilung bei Ionenimplantation in Siliciumkarbid*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Physikalisch-Astronomische Fakultät, Dissertation, 1996
- [93] MANTESE, J. V.: Porosity and Microstructure of Thin Films of Al₂O₃ Formed from an Alumina Sol. In: *Journal of The Electrochemical Society* Bd. 136 (1989), Nr. 2, S. 542
- [94] RIVEL, A.: *Festkörperchemische und katalytische Untersuchungen an übergangsmetallmodifizierten Aluminiumoxid-Trägermaterialien*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, Dissertation, 2001
- [95] BOISSIERE, C.; GROSSO, D.; LEPOUTRE, S.; NICOLE, L.; BRUNEAU, A. B.; SANCHEZ, C.: Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. In: *Langmuir* Bd. 21 (2005), Nr. 26, S. 12362–12371
- [96] HEGMANN, J.: *Lichtstreuende Sol-Gel-Schichten für die Si-Dünnschichtphotovoltaik*, Julius-Maximilian-Universität Würzburg, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Dissertation, 2016
- [97] BITTNER, A.; JAHN, R.; LÖBMANN, P.: TiO₂ thin films on soda-lime and borosilicate glass prepared by sol–gel processing: influence of the substrates. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Bd. 58 (2011), Nr. 2, S. 400–406

-
- [98] DENDOOVEN, J.; DEVLOO-CASIER, K.; LEVRAU, E.; VAN HOVE, R.; PULINTHANATHU SREE, S.; BAKLANOV, M. R.; MARTENS, J. A.; DETAVERNIER, C.: In Situ Monitoring of Atomic Layer Deposition in Nanoporous Thin Films Using Ellipsometric Porosimetry. In: *Langmuir* Bd. 28 (2012), Nr. 8, S. 3852–3859
- [99] DULTSEV, F. N.; BAKLANOV, M. R.: Nondestructive Determination of Pore Size Distribution in Thin Films Deposited on Solid Substrates. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* Bd. 2 (1999), Nr. 4, S. 192
- [100] SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). In: *Pure and Applied Chemistry* Bd. 57 (1985), Nr. 4, S. 603–619
- [101] BAKLANOV, M. R.; MOGILNIKOV, K. P.: Non-destructive characterisation of porous low-k dielectric films. In: *Microelectronic Engineering* Bd. 64 (2002), Nr. 1–4, S. 335–349
- [102] BAKLANOV, M. R.; MOGILNIKOV, K. P.; POLOVINKIN, V. G.; DULTSEV, F. N.: Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* Bd. 18 (2000), Nr. 3, S. 1385
- [103] SPIEB, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H.; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung; Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker 2. Auflage*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner | GWV Fachverlage GmbH, 2009 — ISBN 978-3-8351-0166-1
- [104] WORMINGTON, M.: Characterization of Porous, Low-k Dielectric Thin-Films using X-ray Reflectivity. In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 683 : AIP, 2003, S. 651–655
- [105] WINDOVER, D.; LU, T.-M.; LEE, S. L.; KUMAR, A.; BAKHRU, H.; JIN, C.; LEE, W.: Energy-dispersive, x-ray reflectivity density measurements of porous SiO₂ xerogels. In: *Applied Physics Letters* Bd. 76 (2000), Nr. 2, S. 158–160
- [106] JOUSSEAUME, V.; ROLLAND, G.; BABONNEAU, D.; SIMON, J.-P.: Structural study of nanoporous ultra low-k dielectrics using complementary techniques: Ellipsometric porosimetry, X-ray reflectivity and grazing incidence small-angle X-ray scattering. In: *Applied Surface Science* Bd. 254 (2007), Nr. 2, S. 473–479

- [107] DOURDAIN, S.; MEHDI, A.; BARDEAU, J.F.; GIBAUD, A.: Determination of porosity of mesoporous silica thin films by quantitative X-ray reflectivity analysis and GISAXS. In: *Thin Solid Films* Bd. 495 (2006), Nr. 1–2, S. 205–209
- [108] CHEN, K.; FU, X.; DORANTES-GONZALEZ, D. J.; LI, Y.; WU, S.; HU, X.: Laser-Generated Surface Acoustic Wave Technique for Crack Monitoring – A Review. In: *International Journal of Automation Technology* Bd. 7 (2013), Nr. 2, S. 211–220
- [109] HESS, P.: Laser diagnostics of mechanical and elastic properties of silicon and carbon films. In: *Applied Surface Science* Bd. 106 (1996), S. 429–437
- [110] FLANNERY, C. M.; MURRAY, C.; STREITER, I.; SCHULZ, S. E.: Characterization of thin-film aerogel porosity and stiffness with laser-generated surface acoustic waves. In: *Thin Solid Films* Bd. 388 (2001), Nr. 1–2, S. 1–4
- [111] KLEPPMANN, W.: *Versuchsplanung Produkte und Prozesse optimieren 9. Auflage*. München, Wien : Carl Hanser, 2016 — ISBN 978-3-446-44716-5
- [112] PREÜß, A.; EHNERT, R.; KRETZSCHMAR, B. S. M.; NOLL, J.; HILDEBRANDT, A.; HEFT, A.; GRÜNLER, B.; LANG, H.: Gold(I) Carboxylates and $[\text{Au}(\text{C}(\text{NH}_2)_2(=\text{S}))_2][\text{SO}_3\text{Me}]$ for the Deposition of Gold and Gold-doped SiO_x Thin Films by the Atmospheric Pressure Combustion CVD Process. In: *Inorganica Chimica Acta*, Bd. 502, (2020), 119355
- [113] JEYNES, C; BARRADAS, N. P.; MARRIOTT, P. K.; BOUDREAU, G.; JENKIN, M.; WENDLER, E.; WEBB, R. P.: Elemental thin film depth profiles by ion beam analysis using simulated annealing - a new tool. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 36 (2003), Nr. 7, S. R97–R126
- [114] WITZMANN, A.; BARTH, U.: *An Interactive Program for RBS-analysis* : Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1989
- [115] SPANGE, S.: *Antibakterielle Wundauflagen beschichtet mittels Atmosphärendruckplasma unter Verwendung von Silber und Zinkoxid als bakterizide Wirkstoffe*, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Universitätsmedizin, Dissertation, 2018
- [116] MARTIN, G. E.; GAROFALINI, S. H.: Sol-gel polymerization: analysis of molecular mechanisms and the effect of hydrogen. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* Bd. 171 (1994), Nr. 1, S. 68–79
- [117] VAN BEEST, B. W. H.; KRAMER, G. J.; VAN SANTEN, R. A.: Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. In: *Physical Review Letters* Bd. 64 (1990), Nr. 16, S. 1955–1958

-
- [118] KRETZSCHMAR, B. S. M.; WENDLER, E.; HEFT, A.; KÖCHER, R.; VOIGT, C.; RONNING, C.; GRÜNLER, B.; RÄDLEIN, E.: Comprehensive porosity determination of combustion-deposited SiO_x thin films and correlation with FTIR signal. In: *Surface and Coatings Technology* Bd. 375 (2019), S. 256–265
- [119] METZNER, H.; HAHN, TH.; GOSSLA, M.; CONRAD, J.; BREMER, J.-H.: Rutherford backscattering spectroscopy of rough films: Experimental aspects. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* Bd. 134 (1998), Nr. 2, S. 249–261
- [120] COBIANU, C.; PAVELESCU, C.: Efficiency of the SiH₄ oxidation reaction in chemical vapour deposition of SiO₂ films at low temperature. In: *Thin Solid Films* Bd. 102 (1983), Nr. 4, S. 361–366
- [121] PAVELESCU, C.; COBIANU, C.; CONDRIUC, L.; SEGAL, E.: Etch rate behaviour of SiO₂ films chemically vapour deposited from silane, oxygen and nitrogen gas mixtures at low temperatures. In: *Thin Solid Films* Bd. 114 (1984), Nr. 3, S. 291–294
- [122] MODREANU, M.; COSMIN, P.; COSMIN, S.; COBIANU, C.; DUNARE, C.: Measurement of CVD thin films thickness by sample weighing method. In: *1996 International Semiconductor Conference. 19th Edition. CAS'96 Proceedings*. Bd. 2 : IEEE — ISBN 0-7803-3223-7, S. 409–412
- [123] BAKER, F. S.; SING, K. S. W.: Specificity in the adsorption of nitrogen and water on hydroxylated and dehydroxylated silicas. In: *Journal of Colloid and Interface Science* Bd. 55 (1976), Nr. 3, S. 605–613
- [124] MIZUSHIMA, S.: Determination of the amount of gas adsorption on SiO₂/Si(100) surfaces to realize precise mass measurement. In: *Metrologia* Bd. 41 (2004), Nr. 3, S. 137–144
- [125] REISINGER, H.: Minimization of errors in ellipsometric measurements. In: *Solid-State Electronics* Bd. 35 (1992), Nr. 3, S. 333–344
- [126] REISINGER, H.; OPPOLZER, H.; HÖNLEIN, W.: Thickness determination of thin SiO₂ on silicon. In: *Solid-State Electronics* Bd. 35 (1992), Nr. 6, S. 797–803
- [127] KIM, S. S.; GABRIEL, N. T.; SONG, W.-B.; TALGHADER, J. J.: Encapsulation of low-refractive-index SiO₂ nanorods by Al₂O₃ with atomic layer deposition. In: *Optics Express* Bd. 15 (2007), Nr. 24, S. 16285

- [128] COLE, D. A.; SHALLENBERGER, J. R.; NOVAK, S. W.; MOORE, R. L.; EDGELL, M. J.; SMITH, S. P.; HITZMAN, C. J.; KIRCHHOFF, J. F.; U. A.: SiO₂ thickness determination by x-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering, transmission electron microscopy, and ellipsometry. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* Bd. 18 (2000), Nr. 1, S. 440
- [129] SEMAK, B. S.; VAN DER MAREL, C.; TOUGAARD, S.: Comparison of the Tougaard, ARXPS, RBS and ellipsometry methods to determine the thickness of thin SiO₂ layers. In: *Surface and Interface Analysis* Bd. 33 (2002), Nr. 3, S. 238–244
- [130] JEYNES, C.; BARRADAS, N. P.; SZILÁGYI, E.: Accurate Determination of Quantity of Material in Thin Films by Rutherford Backscattering Spectrometry. In: *Analytical Chemistry* Bd. 84 (2012), Nr. 14, S. 6061–6069
- [131] KIMURA, K.; NAKAJIMA, K.: Compositional transition layer in SiO₂/Si interface observed by high-resolution RBS. In: *Applied Surface Science* Bd. 216 (2003), Nr. 1–4, S. 283–286
- [132] CHOU, J.-S.; LEE, S.-C.: Effect of porosity on infrared-absorption spectra of silicon dioxide. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 77 (1995), Nr. 4, S. 1805–1807
- [133] OLSEN, J. E.; SHIMURA, F.: Infrared reflection spectroscopy of the SiO₂-silicon interface. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 66 (1989), Nr. 3, S. 1353–1358
- [134] ALMEIDA, R. M.; PANTANO, C. G.: Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 68 (1990), Nr. 8, S. 4225–4232
- [135] GALLARDO, J.; DURÁN, A.; DI MARTINO, D.; ALMEIDA, R. M.: Structure of inorganic and hybrid SiO₂ sol–gel coatings studied by variable incidence infrared spectroscopy. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* Bd. 298 (2002), Nr. 2–3, S. 219–225
- [136] SECO, A. M.; GONÇALVES, M. C.; ALMEIDA, R. M.: Densification of hybrid silica–titania sol–gel films studied by ellipsometry and FTIR. In: *Materials Science and Engineering: B* Bd. 76 (2000), Nr. 3, S. 193–199
- [137] XU, Z.; XU, N.; WANG, H.: Effects of Particle Shapes and Sizes on the Minimum Void Ratios of Sand. In: *Advances in Civil Engineering* Bd. 2019 (2019), S. 1–12
- [138] BOURGEOIS, A.; BRUNET BRUNEAU, A.; FISSON, S.; DEMARETS, B.; GROSSO, D.; CAGNOL, F.; SANCHEZ, C.; RIVORY, J.: Determination of pore size distribution in thin organized mesoporous silica films by spectroscopic ellipsometry in the visible and infrared range. In: *Thin Solid Films* Bd. 447–448 (2004), S. 46–50

-
- [139] MOREY, M.; DAVIDSON, A.; STUCKY, G.: Silica-Based, Cubic Mesostructures: Synthesis, Characterization and Relevance for Catalysis. In: *J. Porous Mater.* Bd. 5 (1998), Nr. 3–4, S. 195–204
- [140] KRUK, M.; JARONIEC, M.; RYOO, R.; KIM, J. M.: Characterization of High-Quality MCM-48 and SBA-1 Mesoporous Silicas. In: *Chem. Mater.* Bd. 11 (1999), Nr. 9, S. 2568–2572
- [141] VALLADARES, D. L.; RODRÍGUEZ REINOSO, F.; ZGRABLICH, G.: Characterization of active carbons: the influence of the method in the determination of the pore size distribution. In: *Carbon* Bd. 36 (1998), Nr. 10, S. 1491–1499
- [142] OLIVIER, J. P.: Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data. In: *Carbon* Bd. 36 (1998), Nr. 10, S. 1469–1472
- [143] EHRBURGER-DOLLE, F.: A New Way to Analyze Adsorption Isotherms. In: *Langmuir* Bd. 15 (1999), Nr. 18, S. 6004–6015
- [144] MCCALLUM, C. L.; BANDOSZ, T. J.; MCGROTHER, S. C.; MÜLLER, E. A.; GUBBINS, K. E.: A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon: Comparison of Simulation and Experiment. In: *Langmuir* Bd. 15 (1999), Nr. 2, S. 533–544
- [145] EL-MERRAOUI, M.; AOSHIMA, M.; KANEKO, K.: Micropore Size Distribution of Activated Carbon Fiber Using the Density Functional Theory and Other Methods. In: *Langmuir* Bd. 16 (2000), Nr. 9, S. 4300–4304
- [146] OHBA, T.; KANEKO, K.: GCMC Study on Relationship between DR Plot and Micropore Width Distribution of Carbon. In: *Langmuir* Bd. 17 (2001), Nr. 12, S. 3666–3670
- [147] DULTSEV, F. N.: Investigation of the microporous structure of porous layers using ellipsometric adsorption porometry. In: *Thin Solid Films* Bd. 458 (2004), Nr. 1–2, S. 137–142
- [148] DUBININ, M. M.: Adsorption in micropores. In: *Journal of Colloid and Interface Science* Bd. 23 (1967), Nr. 4, S. 487–499
- [149] HUBER, U.; STOECKLI, F.; HOURIET, J.-P.: A generalization of the Dubinin-Radushkevich equation for the filling of heterogeneous micropore systems in strongly activated carbons. In: *Journal of Colloid and Interface Science* Bd. 67 (1978), Nr. 2, S. 195–203
- [150] SCHINKINGER, B.: *Schichtanalytische und elektrochemische Untersuchungen zur Abscheidung dünner SiO₂- und Organosilanschichten auf verzinktem Stahl*, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Maschinenbau, Dissertation, 2004

- [151] NILSEN, O.; FJELLVÅG, H.; KJEKSHUS, A.: Growth of manganese oxide thin films by atomic layer deposition. In: *Thin Solid Films* Bd. 444 (2003), Nr. 1–2, S. 44–51
- [152] HUYNH, M.; BEDIAKO, D. K.; LIU, Y.; NOCERA, D. G.: Nucleation and Growth Mechanisms of an Electrodeposited Manganese Oxide Oxygen Evolution Catalyst. In: *The Journal of Physical Chemistry C* Bd. 118 (2014), Nr. 30, S. 17142–17152
- [153] CLARK, M.; IVEY, D. G.: Nucleation and growth of electrodeposited Mn oxide rods for supercapacitor electrodes. In: *Nanotechnology* Bd. 26 (2015), Nr. 38, S. 384001
- [154] PAYNE, B. P.; BIESINGER, M. C.; MCINTYRE, N. S.: X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* Bd. 184 (2011), Nr. 1–2, S. 29–37
- [155] BARR, T. L.; SEAL, S.: Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* Bd. 13 (1995), Nr. 3, S. 1239–1246
- [156] WAGNER, C. D.; PASSOJA, D. E.; HILLERY, H. F.; KINISKY, T. G. ; SIX, H. A.; JANSEN, W. T.; TAYLOR, J. A.: Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum–oxygen and silicon–oxygen compounds. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* Bd. 21 (1982), Nr. 4, S. 933–944
- [157] GUPTA, R. P.; SEN, S. K.: Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. II. In: *Physical Review B* Bd. 12 (1975), Nr. 1, S. 15–19
- [158] NESBITT, H. W.; BANERJEE, D.: Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation. In: *American Mineralogist* Bd. 83 (1998), Nr. 3–4, S. 305–315
- [159] BIESINGER, M. C.; PAYNE, B. P.; GROSVENOR, A. P.; LAU, L. W. M.; GERSON, A. R.; SMART, R. ST. C.: Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. In: *Applied Surface Science* Bd. 257 (2011), Nr. 7, S. 2717–2730
- [160] DI CASTRO, V.; POLZONETTI, G.: XPS study of MnO oxidation. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* Bd. 48 (1989), Nr. 1, S. 117–123
- [161] FOORD, J. S.; JACKMAN, R. B.; ALLEN, G. C.: An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the oxidation of manganese. In: *Philosophical Magazine A* Bd. 49 (1984), Nr. 5, S. 657–663
- [162] WANG, Z. H.; GENG, D. Y.; ZHANG, Y. J.; ZHANG, Z. D.: Morphology, structure and magnetic properties of single-crystal Mn₃O₄ nanorods. In: *Journal of Crystal Growth* Bd. 310 (2008), Nr. 18, S. 4148–4151

-
- [163] BOSE, V. C.; BIJU, V.: Mixed valence nanostructured Mn_3O_4 for supercapacitor applications. In: *Bulletin of Materials Science* Bd. 38 (2015), Nr. 4, S. 865–873
- [164] MOSES EZHIL RAJ, A.; VICTORIA, S. G.; JOTHY, V. B.; RAVIDHAS, C.; WOLLSCHLÄGER, J.; SUENDORF, M.; NEUMANN, M.; JAYACHANDRAN, M.; U. A.: XRD and XPS characterization of mixed valence Mn_3O_4 hausmannite thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique. In: *Applied Surface Science* Bd. 256 (2010), Nr. 9, S. 2920–2926
- [165] FADLEY, C. S.; SHIRLEY, D. A.; FREEMAN, A. J.; BAGUS, P. S.; MALLOW, J. V.: Multiplet Splitting of Core-Electron Binding Energies in Transition-Metal Ions. In: *Physical Review Letters* Bd. 23 (1969), Nr. 24, S. 1397–1401
- [166] ILTON, E. S.; POST, J. E.; HEANEY, P. J.; LING, F. T.; KERISIT, S. N.: XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides. In: *Applied Surface Science* Bd. 366 (2016), S. 475–485
- [167] YANG, L. X.; MATTHEWS, E.: Oxidation and Sintering of Magnetite Ore under Oxidising Conditions. In: *ISIJ International* Bd. 37 (1997), Nr. 9, S. 854–861
- [168] SEAH, M. P.; NUNNEY, T. S.: Sputtering yields of compounds using argon ions. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 43 (2010), Nr. 25, S. 253001
- [169] BELKHEDKAR, M. R.; UBALE, A. U.: Physical properties of Fe doped Mn_3O_4 thin films synthesized by SILAR method and their antibacterial performance against E. coli. In: *Journal of Saudi Chemical Society* Bd. 20 (2016), Nr. 5, S. 553–560
- [170] HASSAN, S.; SUZUKI, M.; ABD EL-MONEIM, A.: Capacitive Behavior of Manganese Dioxide/Stainless Steel Electrodes at Different Deposition Currents. In: *American Journal of Materials Science* Bd. 2 (2012), Nr. 2, S. 11–14
- [171] PANG, S. C.; WEE, B. H.; CHIN, S. F.: The Capacitive Behaviors of Manganese Dioxide Thin-Film Electrochemical Capacitor Prototypes. In: *International Journal of Electrochemistry* Bd. 2011 (2011), S. 1–10
- [172] ACZNIK, I.; LOTA, K.; SIERCZYNSKA, A.; LOTA, G.: Carbon-Supported Manganese Dioxide as Electrode Material For Asymmetric Electrochemical Capacitors. In: *Int. J. Electrochem. Sci.* Bd. 9 (2014), S. 2518–2534
- [173] YANG, D. F.: Pulsed Laser Deposition of Pseudocapacitive Metal Oxide Thin Films for Supercapacitor Applications. In: *Materials Science Forum* Bd. 706–709 (2012), S. 884–889

- [174] XU, H. Y.; XU, S. L.; WANG, H.; YAN, H.: Characterization of Hausmannite Mn_3O_4 Thin Films by Chemical Bath Deposition. In: *Journal of The Electrochemical Society* Bd. 152 (2005), Nr. 12, S. C803
- [175] THIRUMALAIRAJAN, S.; GIRIJA, K.; SUDHA, M.; MAADESWARAN, P.; CHANDRASEKARAN, J.: Structural and optical investigation of manganese oxide thin films by spray pyrolysis technique. In: *Optoelectronics and advanced Materials - Rapid Communications* Bd. 2 (2008), Nr. 12, S. 779–781
- [176] BARAKAT, N. A. M.; WOO, K.-D.; ANSARI, S. G.; KO, J.-A.; KANJWAL, M. A.; KIM, H. Y.: Preparation of nanofibers consisting of $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ by using the electrospinning technique: the nanofibers have two band-gap energies. In: *Applied Physics A* Bd. 95 (2009), Nr. 3, S. 769–776
- [177] LARBI, T.; OUNI, B.; BOUKHACHEM, A.; BOUBAKER, K.; AMLOUK, M.: Investigation of structural, optical, electrical and dielectric properties of catalytic sprayed hausmannite thin film. In: *Materials Research Bulletin* Bd. 60 (2014), S. 457–466
- [178] LARBI, T.; HAJ LAKHDAR, M.; AMARA, A.; OUNI, B.; BOUKHACHEM, A.; MATER, A.; AMLOUK, M.: Nickel content effect on the microstructural, optical and electrical properties of p-type Mn_3O_4 sprayed thin films. In: *Journal of Alloys and Compounds* Bd. 626 (2015), S. 93–101
- [179] ULUTAS, C.; ERKEN, O.; GUNES, M.; GUMUS, C.: Effect of Annealing Temperature on The physical Properties of Mn_3O_4 Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition. In: *International Journal of Electrochemical Science* Bd. 11 (2016), S. 2835–2845
- [180] LARI, N.; AHANGARANI, S.; SHANAGHI, A.: Effect of Different TiO_2 - SiO_2 Multilayer Coatings Applied by Sol-Gel Method on Antireflective Property. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* Bd. 24 (2015), Nr. 7, S. 2645–2652
- [181] JAMIL, H.; KHALEEQ-UR-RAHMAN, M.; DILDAR, I. M.; SHAUKAT, S.: Structural and optical properties of manganese oxide thin films deposited by pulsed laser deposition at different substrate temperatures. In: *Laser Physics* Bd. 27 (2017), Nr. 9, S. 096101
- [182] MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* : Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [183] LINDAU, I.; PIANETTA, P.; YU, K. Y.; SPICER, W. E.: Photoemission of gold in the energy range 30-300 eV using synchrotron radiation. In: *Physical Review B* Bd. 13 (1976), Nr. 2, S. 492–495

-
- [184] PIREAUX, J.J.; LIEHR, M.; THIRY, P.A.; DELRUE, J.P.; CAUDANO, R.: Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces. In: *Surface Science* Bd. 141 (1984), Nr. 1, S. 221–232
- [185] KIRILLOVA, A.; SCHLIEBE, C.; STOYCHEV, G.; JAKOB, A.; LANG, H.; SYNITSKA, A.: Hybrid Hairy Janus Particles Decorated with Metallic Nanoparticles for Catalytic Applications. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* Bd. 7 (2015), Nr. 38, S. 21218–21225
- [186] SUNIL SEKHAR, A.; VINOD, C.: Gold Incorporated Mesoporous Silica Thin Film Model Surface as a Robust SERS and Catalytically Active Substrate. In: *Molecules* Bd. 21 (2016), Nr. 5, S. 667
- [187] VIOLI, I. L.; ZELCER, A.; BRUNO, M. M.; LUCA, V.; SOLER-ILLIA, G. J. A. A.: Gold Nanoparticles Supported in Zirconia–Ceria Mesoporous Thin Films: A Highly Active Reusable Heterogeneous Nanocatalyst. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* Bd. 7 (2015), Nr. 2, S. 1114–1121
- [188] SHANG, K.; GENG, Y.; XU, X.; WANG, C.; LEE, Y.-I.; HAO, J.; LIU, H.-G.: Unique self-assembly behavior of a triblock copolymer and fabrication of catalytically active gold nanoparticle/polymer thin films at the liquid/liquid interface. In: *Materials Chemistry and Physics* Bd. 146 (2014), Nr. 1–2, S. 88–98
- [189] CHO, H. R.; LEE, J. H.: Surface-Selective Deposition of a Reusable Gold Catalyst on a Thin Film of Metal Hydroxide Nanocrystals. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* Bd. 2015 (2015), Nr. 4, S. 640–645

Veröffentlichungen

Publikationen zum Thema

B. S. M. Kretzschmar, E. Wendler, A. Heft, R. Köcher, C. Voigt, C. Ronning, B. Grünler, E. Rädlein; Porosity determination of SiO_x thin films: a holistic model for the description; Surface and Coatings Technology; 375, (2019), 256-265, doi:10.1016/j.surfcoat.2019.07.020

A. Preuß, R. Ehnert, B. S. M. Kretzschmar, J. Noll, A. Hildebrandt, A. Heft, B. Grünler, H. Lang; Gold(I) Carboxylates and [Au(C(NH₂)₂(=S))₂][SO₃Me] for the Deposition of Gold and Gold-doped SiO_x Thin Films by the Atmospheric Pressure Combustion CVD Process; Inorganica Chimica Acta, 502, (2020), 119355, doi:10.1016/j.ica.2019.119355

B. S. M. Kretzschmar, R. Köcher, A. Heft, B. Grünler; Partikel für die Flammenpyrolyse; 14. Thementage Grenz- und Oberflächentechnik und 6. Optik-Kolloquium; Zeulenroda; 12.-14. März, 2019, Vortrag

B. S. M. Kretzschmar, K. Assim, A. Preuß, A. Heft, M. Korb, M. Pügner, T. Lampke, B. Grünler, H. Lang; Cobalt and manganese carboxylates for metal oxide thin film deposition by applying the atmospheric pressure combustion chemical vapour deposition process; RSC Advances, (2018), 8, 15632-15640, doi:10.1039/c8ra02288g

B. S. M. Kretzschmar, A. Heft, A. Rechtenbach, S. Teichert, B. Grünler, E. Rädlein; Manganese Oxide thin films grown by Combustion Chemical Vapour Deposition; 91. Deutsche Glas-technische Gesellschaft; Weimar; 29.-31. Mai, 2017, Vortrag

B. S. M. Kretzschmar, D. Stock, A. Heft, A. Rechtenbach, S. Teichert, B. Grünler, E. Rädlein; Definierte Porosität von SiO_x Schichten aus dem CCVD-Prozess; 12. Thementage Grenz- und Oberflächentechnik und 5. Optik-Kolloquium; Zeulenroda; 14.-16. März, 2017, Vortrag

Weitere Publikationen

B. S. M Kretzschmar, P. Bergelt, D. Göhler, F. Firmbach, R. Köcher, A. Heft, M. Stintz, B. Grünler; Modulation of silica layer properties by varying the granulometric state of tetraethyl orthosilicate precursor aerosols during combustion chemical vapour deposition (CCVD), *Aerosol Science & Technology*, (2020), 1762845. doi: 10.1080/02786826.2020.1762845

I. Zunke, B. S. M. Kretzschmar, A. Heft, J. Schmidt, A. Schimanski, B. Grünler; Flame pyrolysis – a cost-effective approach for depositing thin functional coatings at atmospheric pressure; *Handbook of Modern Coating Technologies. Fabrication Techniques, Volume 1* [zur Veröffentlichung eingereicht] (2019)

T. I. Madeira, A. Sharma, S. Okano, I. Milekhin, O. Beier, S. Gerullis, T. Tölke, B. S. M. Kretzschmar, A. Pfuch, B. Grünler, D. R. T. Zahn; Comprehensive Optical Study of TiO₂ Layers; 14. Thementage Grenz- und Oberflächentechnik und 6. Optik-Kolloquium; Zeulenroda; 12.-14. März, 2019, Vortrag

W. Hering, M. Birkner, A. Seifert, R. Köcher, B. S. M. Kretzschmar, C. Marschner, B. Grünler, S. Spange; Inorganic-Organic hybrid material coatings by using multifunctional epoxides and twin polymerization; *Thin Solid Films*, (2019), 669, 281-287, doi:10.1016/j.tsf.2018.11.004

S. Gerullis, B. S. M. Kretzschmar, A. Pfuch, O. Beier, M. Beyer, B. Grünler; Influence of atmospheric pressure plasma jet and diffuse coplanar surface barrier discharge treatments on wood surface properties: a comparative study; *Plasma Processes and Polymers*, (2018), 15, e1800058, doi:10.1002/ppap.201800058

S. Gerullis, L. Pohle, A. Pfuch, O. Beier, B. S. M. Kretzschmar, M. Raugust, E. Rädlein, B. Grünler, A. Schimanski; Structural, electrical and optical properties of SnO_x films deposited by use of atmospheric pressure plasma jet; *Thin Solid Films*, (2018), 649, 97-105, doi:10.1016/j.tsf.2018.01.037

Anhang A

Nummer	BLOCK	Druck	BA	v	DL	Schichtdicke	
		bar	mm	mm s ⁻¹	-	Profilometrie nm	Ellipsometrie nm
1	1	1	40	200	6	87 ± 8,3	85 ± 4,5
2	1	1	10	50	6	77 ± 7,0	81 ± 3,9
3	1	3	25	125	4	36 ± 4,5	34 ± 2,1
4	1	1	10	200	2	23 ± 2,1	18 ± 3,1
5	1	5	10	50	2	43 ± 5,5	44 ± 5,0
6	1	5	10	200	6	43 ± 4,0	42 ± 4,7
7	1	5	40	50	6	40 ± 3,3	44 ± 4,3
8	1	1	40	50	2	27 ± 7,2	24 ± 2,4
9	1	5	40	200	2	36 ± 6,0	39 ± 4,4
10	2	5	40	200	6	159 ± 12,3	165 ± 8,1
11	2	3	25	125	4	88 ± 6,8	91 ± 7,1
12	2	5	10	200	2	103 ± 6,9	105 ± 7,4
13	2	5	40	50	2	114 ± 9,2	112 ± 7,9
14	2	1	40	50	6	44 ± 4,5	49 ± 5,2
15	2	1	10	50	2	27 ± 2,9	29 ± 2,7
16	2	5	10	50	6	23 ± 3,1	26 ± 3,7
17	2	1	10	200	6	56 ± 8,3	54 ± 4,1
18	2	1	40	200	2	45 ± 4,7	40 ± 4,3

Anhang B

Nummer	Porosität [%]		
	Gravimetrie	Ellipsometrie	Rutherford- Rückstreu-spektrometrie
1	59 ± 9	63 ± 5	-
2	36 ± 10	37 ± 9	43 ± 9
3	74 ± 12	86 ± 6	-
4	66 ± 14	92 ± 8	-
5	73 ± 7	81 ± 6	-
6	71 ± 7	77 ± 7	-
7	74 ± 8	77 ± 6	-
8	66 ± 16	87 ± 8	-
9	85 ± 15	96 ± 4	-
10	70 ± 6	75 ± 4	-
11	70 ± 7	68 ± 4	-
12	90 ± 8	99 ± 1	-
13	73 ± 6	76 ± 5	-
14	93 ± 7	66 ± 6	-
15	64 ± 15	58 ± 8	-
16	21 ± 14	23 ± 7	-
17	69 ± 10	80 ± 7	74 ± 8
18	70 ± 11	96 ± 4	-

Anhang C

$$\Delta(d \cdot P) = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{A \cdot \rho}\right)^2 + \left(\frac{m \cdot \Delta A}{A^2 \cdot \rho}\right)^2 + \left(\frac{m \cdot \Delta \rho}{A \cdot \rho^2}\right)^2} \quad (\text{C1})$$

$$\begin{aligned} \Delta(d \cdot P) = & \pm \sqrt{\left(\frac{10^{-6} \text{ g cm}^3}{9 \text{ cm}^2 \cdot 2,2 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{10^{-5} \text{ g} \cdot 0,1 \text{ cm}^5}{81 \text{ cm}^4 \cdot 2,2 \text{ g}}\right)^2} \\ & + \left(\frac{10^{-5} \text{ g} \cdot 0,01 \text{ g cm}^6}{9 \text{ cm}^2 \cdot 4,84 \text{ g}^2 \text{ cm}^3}\right)^2 \end{aligned} \quad (\text{C2})$$

$$\begin{aligned} \Delta(d \cdot P) = & \pm \sqrt{(5 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 + (5,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm})^2} \\ & + (2,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm})^2 \end{aligned} \quad (\text{C3})$$

Der Masseterm ist eine Potenz größer, als der für Fläche und Dichte und bestimmt maßgeblich den Fehler.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise ~~entgeltlich~~/unentgeltlich geholfen:

- Beschichtungen erfolgten teilweise durch Uwe Gitter (Innovent e.V.)
- Messungen der Schichtdicke mittels Profilometrie durch Martina Götjes (Innovent e.V.)
- Wägung der Proben erfolgte durch Karolina Barnikol (Innovent e.V.)
- XPS-Messungen erfolgten durch Thomas Seemann (Innovent e.V.)
- UV-VIS-Messungen am Perkin Elmer wurden von Martina Götjes und am Thermo Genesis von Andrea Preuß (TU Chemnitz) durchgeführt
- Porosimetrische Ellipsometrie-Untersuchungen und Aufbereitung der Messdaten erfolgten durch Dr. Peer Löbmann (Fraunhofer ISC Würzburg)
- Kr-BET-Untersuchungen erfolgten durch Sascha Nowak (3P Instruments GmbH & Co. KG)
- AFM-Aufnahmen und Aufbereitung der Daten erfolgten durch Ronny Köcher (Innovent e.V.)
- SEM-Aufnahmen erfolgten durch Dr. Martina Schweder (Innovent e.V.)
- die FIB-Präparation und anschließende STEM-Untersuchung erfolgte durch Carmen Voigt (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
- TEM-Untersuchungen erfolgten durch Dr. Martin Seyring (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
- CV-Messungen und Aufbereitung der Daten erfolgten durch Dorit Kloß (Innovent e.V.)
- CFU-Untersuchungen erfolgten durch Monika Döpel (Innovent e.V.)
- die rMD- und MD-Simulationen erfolgten durch Dr. Detlef Stock (Innovent e.V.)

- die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Goldschichten erfolgte durch Andrea Preuß
- die Koautoren der aufgeführten eigenen Veröffentlichungen waren zum Teil an der Interpretation der Ergebnisse beteiligt

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

Jena, den 04.11.2019

Björn Sten Mark Kretzschmar